



Les modes de plasmon sur film métallique ondulé, appliqués aux documents de sécurité

Jean Sauvage-Vincent

► To cite this version:

Jean Sauvage-Vincent. Les modes de plasmon sur film métallique ondulé, appliqués aux documents de sécurité. Optique / photonique. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013STET4024 . tel-01068070

HAL Id: tel-01068070

<https://theses.hal.science/tel-01068070>

Submitted on 24 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Saint-Etienne - Jean MONNET
Ecole doctorale Science Ingénierie Santé

THÈSE

Pour obtenir le grade de docteur en sciences
Spécialité : Optique, photonique, hyperfréquences.

Les modes de plasmon sur film métallique ondulé, appliqués aux documents de sécurité

Par :
Jean SAUVAGE-VINCENT

Soutenue publiquement le 22 octobre 2013, devant le jury composé de :

Olivier GAUTHIER-LAFAYE	Chargé de recherche CNRS HDR LAAS CNRS, Toulouse	Rapporteur
Thierry GROSJEAN	Chargé de recherche CNRS HDR FEMTO ST, Besançon	Rapporteur
Frédérique de FORNEL	Directrice de Recherche CNRS Lab. Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB Dijon	Examineur
Olivier PARRIAUX	Professeur Emérite Université de Saint-Etienne	Examineur
Florent PIGEON	Professeur Université de Saint-Etienne	Examineur
Valéry PETITON	Ingénieur, Responsable R&D Société HOLOGRAM. INDUSTRIES	Invité
A. V. TISHCHENKO	Professeur Université de Saint-Etienne	Examineur
Yves JOURLIN	Professeur Université de Saint-Etienne	Directeur

Sommaire

I	Introduction Générale.....	7
II	Introduction Chapitre Etat de l'art des plasmons de surface.....	15
III	Plasmon de surface et mode de plasmon de surface	17
III.1	Plasmon de surface	17
III.1.1	Profondeur de peau et extension du champ électrique du plasmon de surface ..	19
III.1.2	Longueur de propagation du plasmon de surface.....	21
III.2	Excitation et couplage d'un plasmon de surface.....	22
III.2.1	Couplage d'un plasmon de surface par un prisme	22
III.2.2	Couplage d'un plasmon de surface par un réseau de diffraction	25
III.3	Mode de plasmon de surface : Long Range Plasmon Mode et Short Range Plasmon Mode.....	30
IV	Application des plasmons de surface et modes de plasmon de surface	33
IV.1	Guide d'onde plasmonique	33
IV.1.1	Guide d'onde plasmonique sur une surface plane.....	33
IV.2	Détecteurs biologiques et plasmon de surface	36
IV.3	Les plasmons et la transmission extraordinaire	39
IV.3.1	La transmission extraordinaire à travers une couche métallique perforée	40
IV.3.2	La transmission extraordinaire à travers une couche métallique continue.....	43
V	Introduction Chapitre 2 transmission plasmonique résonante appliqué à un composant de sécurité optique	47
VI	Transmission plasmonique à travers une couche métallique continue.....	49
VI.1	Long Range Plasmon Mode : un mode plasmonique à faible perte.....	49
VI.1.1	La transmission résonante par la structuration de surface.....	49
VI.2	Application au document de sécurité et prototype.....	53
VI.2.1	Incidence colinéaire et conique	53
VI.2.2	Ergonomie du contrôle : Vecteurs réseaux perpendiculaires	57

VI.3	Réalisation du prototype	60
VI.3.1	Enregistrement par lithographie interférentielle et transfert du master shim	60
VI.3.2	Création d'une copie	61
VI.3.3	Dépôt de la couche métallique et encapsulation	61
VI.3.4	Résultats	62
VII	Transfert industriel	64
VII.1	De la photoresist aux répliques nickels	64
VII.2	De l'original à la matrice d'hologramme	65
VII.3	La réplique de masse	66
VII.4	Le dépôt de la couche métallique et du vernis de rebouchage	67
VII.5	Tolérancement des paramètres clés : profondeur et épaisseur d'aluminium	68
VII.5.1	Réplique des structures : la profondeur	68
VII.5.2	Le dépôt de couche mince : l'aluminium	71
VII.6	Production d'une structure, intégration dans un composant de sécurité, analyse spectrale	72
VII.6.1	Dépôt de l'aluminium	73
VII.6.2	Finalisation du produit	74
VII.6.3	Analyse spectrale	75
VIII	Conclusion Chapitre 2 transmission plasmonique résonante appliqué à un composant de sécurité optique	77
IX	Introduction Chapitre 3 Bascule énergétique optique à médiation plasmonique	81
X	Simulation du phénomène de bascule énergétique optique sur un réseau métallique	82
X.1	Absorption plasmonique et bascule énergétique optique	82
X.2	Structures, configurations et optimisation de l'effet	85
X.2.1	Vecteur réseau et angle d'incidence	86
X.2.2	La profondeur du réseau	92
X.2.3	Matériau de l'interface : le métal	93
X.2.4	Matériau de l'interface : le diélectrique	97

X.3	Conclusion de la partie	98
XI	Expérimentation	99
XI.1	Réalisation des réseaux	99
XI.2	Banc de mesure	101
XI.3	Incidence colinéaire	102
XI.3.1	AFM et MEB.....	103
XI.3.2	Résultats	106
XI.3.3	Analyse des résultats	109
XI.4	Incidence conique	110
XI.4.1	AFM et MEB.....	111
XI.4.2	Résultats	113
XI.4.3	Analyse des résultats	116
XI.5	Réseau 2D	116
XI.5.1	AFM et MEB.....	118
XI.5.2	Résultats	120
XI.5.3	Analyse des résultats	121
XII	Conclusion chapitre 3	122
XIII	Conclusion générale	125
XIV	Perspectives	127
XV	Références	129
XVI	Annexes	135

I Introduction Générale

Le domaine de la sécurité et l'authentification

L'accroissement des déplacements internationaux augmente les risques de terrorisme, ou de développement du crime organisé. Cette menace constitue désormais une préoccupation majeure des gouvernements et nécessite le renforcement des moyens d'authentification des documents d'identité. Cette tendance a notamment appelé l'OACI (Organisation de l'Aviation Civile Internationale) à procéder à une redéfinition des normes pour les documents de voyage, et préconise l'utilisation d'hologrammes de sécurité. De son côté, l'Union Européenne recommande l'utilisation « d'éléments optiques variables » sur tous les documents de voyage de ses pays membres depuis 2005. Les pertes mondiales dues à la contrefaçon et à la falsification de produits de marque, de documents d'identité, de monnaie sont estimées à plus de 400 milliards d'euros. En constante croissance, la contrefaçon industrielle représente aujourd'hui un fléau international. L'extension du phénomène de la contrefaçon s'applique à tous les produits de marque et pas seulement aux produits de luxe qui représentent seulement 10% du total des produits contrefaits. Dans certains cas (produits pharmaceutiques et cosmétiques, produits d'équipement), la lutte contre la contrefaçon comporte aussi un enjeu sanitaire, dès lors que le phénomène est susceptible de mettre en danger la vie des hommes. La *Food and Drug Administration* a ainsi publié en février 2004 un rapport selon lequel elle explique que la totalité des emballages pharmaceutiques devra à terme être traçable et authentifiable. Selon l'OMS, dans plus de 50% des cas, *les médicaments achetés sur des sites illégaux qui dissimulent leur adresse physique se sont révélés contrefaits. «Le plus choquant est la découverte relativement récente de ce que des versions contrefaites de médicaments vitaux prescrits contre le cancer ou des maladies cardiovasculaires graves sont également vendues en ligne aux consommateurs,»*¹. Dans ce contexte le marché du film holographique est en croissance continue sur les deux dernières décennies. Cependant les derniers chiffres publiés par l'IHMA (*International Hologram Manufacturer Association*) montrent une inflexion de cette croissance pour les sociétés occidentales, dont la position reste dominante, au profit d'une accélération de la croissance en Asie (Inde et Chine). Fort de progrès technologiques importants et d'une position très dominante sur leurs marchés domestiques, les producteurs Indiens et Chinois apparaissent désormais matures pour l'exportation vers l'Afrique et l'Océanie. Cependant elles se heurtent encore à un manque de légitimité «géopolitique » pour les secteurs les plus sensibles de ce marché. Les sociétés occidentales déjà établies sur le segment de

¹ Bulletin de l'Organisation Mondiale de la Santé, Vol n°8 (2010)

la haute sécurité conservent donc la possibilité de vendre des produits hauts de gammes à forte valeur ajoutée, au prix d'une politique de R&D et d'innovation soutenues.

Évolution des solutions optiques de sécurité

L'évolution et l'accessibilité croissante des techniques de reprographiques, de traitements d'images et d'impressions, ont conduit dès la fin des années 80, les organismes en charge de l'édition de documents fiduciaires ou identitaires à implémenter aux diverses sécurités d'impressions des sécurités optiquement variables. Basées sur les lois connues de l'optique ondulatoire (interférence, diffraction), différentes familles de produits ont alors fait leur apparition. Parmi eux, les DOVID (Diffractive Optically Variable Image Devices), popularisés sous l'appellation d'hologrammes de sécurité, ont joué un rôle prédominant dans le marché de l'authentification ou de la protection de documents.

On distingue principalement deux générations de DOVID. La première, basée sur l'holographie dite « arc en ciel » et les travaux de S. A. Benton (MIT), se caractérise par des images provoquant des impressions de profondeurs ou de visions stéréoscopiques. Pionnière dans ce domaine, la société American Holographics Banknote a notamment contribué à développer ce marché dans le secteur de la carte bancaire tout au long des années 80. La deuxième génération s'est développée durant les années 90 sous l'impulsion du très innovant «Kinegram TM » (conçu par Landis&Gyr), et met en jeu la diffraction d'ordre 1 de réseaux diffractants, organisée de manière à créer des images animées et intenses en luminosité.

Au cours des années, la technologie de base permettant la production de films holographiques est devenue de plus en plus répandue, y compris dans certains pays de l'est et en Asie. Pour faire face au contexte concurrentiel et au risque de dépréciation de la valeur sécuritaire des hologrammes, les DOVID de haute sécurité produits par les leaders occidentaux font appel à des designs de plus en plus sophistiqués incluant de nombreuses innovations incrémentales.

Il est aujourd'hui établi que cette famille de composants, basée sur la diffraction du premier ordre ou l'holographie dite « arc en ciel », reste fiable pour des inspecteurs formés ou pour des experts, mais n'est pas pleinement exploitable pour le grand public ou encore ce qu'on appelle communément les premières lignes de contrôle.

La problématique actuelle est de rendre à l'utilisateur final la possibilité de vérifier directement l'authenticité d'un produit ou la validité d'un document. De nombreux travaux tendent à satisfaire à cette demande : simplicité de contrôle et grande résistance à la contrefaçon.

Introduit en 2003 par Hologram. Industries (HI), le DID[®] constitue une innovation de rupture satisfaisant à ces nouvelles exigences du marché, en particulier celui de l'identité (exemple du passeport français, philippin, indonésien, argentin). Le DID[®] est à l'heure actuelle le premier dispositif représentant sur le marché d'une nouvelle génération de dispositifs optiques de sécurité : les ZOD (Zero Order Device). Cette famille se différencie des deux premières technologies de DOVID par 1)- des dimensions caractéristiques de structures plus petites (sub-micrométriques), 2)- des lois physiques plus complexes et encore partiellement établies, 3)- une technologie de répllication extrêmement peu répandue, 4)- et surtout des effets optiques remarquables et uniquement corrélés à cette technologie.

Le développement des nanostructures dans le domaine de la sécurité

A ce jour Le DID[®] n'a pas d'équivalent commercialisé mais des travaux de certains concurrents d'HI ont été relatés (publications/brevets) et des échantillons en phase prototypes ont été montrés. D'autres types de développements, par exemple basés sur des cristaux photoniques (société Opalux en Amérique du Nord) ou par « Self-Assembling » de nanosphères ont pour objectif la mise sur le marché de Z.O.D. Cette activité, conjuguée aux succès commerciaux obtenus par HI avec le DID[®] en identité depuis 2005, confirme l'avènement des ZOD comme la troisième génération de DOVID. Au regard du cycle de vie des précédentes générations, sa part de marché, principalement dans les applications gouvernementales, va progresser dans la prochaine décennie.

L'enjeu pour HI est d'accélérer ses efforts de développements et de capitaliser sur l'expérience industrielle et commerciale acquise pour introduire de nouvelles solutions originales assurant le maintien de son leadership dans ce domaine et pour faire face à l'inévitable déclin des produits basés sur les deux premières générations. La création et la maîtrise de nouveaux dispositifs recherchés dans ce travail de thèse représentent des leviers technologiques susceptibles d'enrichir un portefeuille produits, en ligne avec la stratégie de l'entreprise.

Travail de thèse

Le présent travail de thèse a son origine technique dans les travaux conduits par l'équipe d'optique diffractante du Laboratoire Hubert Curien de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne qui a vu dans la transmission résonante plasmonique à travers une couche métallique continue ondulée sous forme d'un réseau sinusoïdal à une et à deux dimensions un moyen de définir des zones transparentes dans une surface métallique opaque puisque réfléchive. L'objectif industriel était de définir une technologie de fabrication de disques codeurs pour capteurs de rotation absolus du type le plus conventionnel qui soit. Le codeur comporte une série d'anneaux concentriques contenant chacun des zones transparentes et opaques alternées, à une période différente pour représenter un code absolu. Le disque consiste en un substrat de polymère dont la surface comporte des zones ondulées et planes alternées agencées en forme d'anneaux concentriques, obtenue par embossage ou moulage par injection, une couche métallique de « bon » métal optique (or ou argent) de quelque 30 nm d'épaisseur couvrant toute la surface du disque, elle-même recouverte par une couche protectrice de polymère. La couche protectrice a aussi le rôle de symétrisation de la structure vue par les deux modes de plasmon de la couche métallique dans les zones où les plasmons sont couplés par le réseau donnant ainsi lieu à une transmission résonante dans ces zones. Il était escompté par la modélisation avec les indices complexes pris dans les tables qu'une transmission de près de 90% devait être obtenue dans une zone ondulée et de 10% seulement à travers les zones planes. La réalité se révéla un peu différente si bien que le maximum de transmission ne dépassa pas 50-60%. Alors que l'objectif de coût de fabrication de ces disques au moyen des technologies de production de très haute productivité des disques compacts pouvait être atteint, c'est cette limitation de la dynamique entre fenêtres et volets qui prévint le développement d'une technologie industrielle spécifique.

C'est à l'issue de ce travail que débutèrent les contacts entre Hologram. Industries et le Laboratoire Hubert Curien. La société avait déjà effectué un important développement de structures résonantes pour ses applications dans le domaine de la sécurité : il s'agissait de la réflexion résonante produite par un guide d'onde diélectrique associé à un réseau de couplage (DID®), lorsque la lumière incidente (sa longueur d'onde, sa polarisation et son angle d'incidence) satisfait la condition de synchronisme de couplage à un mode guidé du guide. Les matériaux impliqués dans cet effet résonant sont ceux qui, depuis longtemps, sont utilisés

dans la technologie des éléments de sécurité : un substrat de polymère, le ZnS pour le guide d'onde, et un polymère pour la couche de protection. La société a trouvé intéressant de compléter son arsenal de fonctions optiques par une structure se manifestant par une résonance en transmission, ce que le couplage plasmonique dans une couche métallique de faible épaisseur avait démontré. Une difficulté spécifique dans la mise en œuvre d'effets optiques résonants au moyen de la technologie de production des éléments de sécurité est la nécessité d'un contrôle précis des dimensions de l'élément résonant (épaisseur du guide, profondeur du réseau et, dans une moindre mesure, sa période), ce qui est bien moins critique dans la fabrication des hologrammes usuels dans ce domaine.

Le présent travail de thèse CIFRE a donc été consacré à la mise en œuvre de l'effet de transmission résonante à destination de, et au moyen de la technologie des éléments de sécurité. Au-delà de cela, il a abouti à la découverte d'un nouveau mécanisme de couplage plasmonique par lequel le plasmon couplé agit comme « trigger » de très faibles pertes d'une bascule optique entre deux ordres de diffraction propagatifs générés par le réseau lui-même. Ce travail a ainsi à la fois une composante de développement industriel et une composante de recherche scientifique même si cette dernière n'a pas pu être encore analysée phénoménologiquement dans le cadre déterminé d'une thèse CIFRE.

Les travaux de cette thèse couvrent plusieurs domaines de recherche à divers niveaux, de la conception de structures électromagnétiques résonantes innovantes à leur caractérisation en passant par leur fabrication et la chimie des surfaces entre métal et polymère.

Le premier chapitre vise à faire un état de l'art dans le domaine des plasmons considérés à l'interface métal/diélectrique. Il ne s'agit pas dans ce chapitre de décrire la théorie des plasmons, de leur origine aux différentes applications en passant par les équations mais de fournir les éléments pour la compréhension, nécessaire aux chapitres suivants.

Le deuxième chapitre décrit le plus important travail de cette thèse. Il reprend la couche métallique ondulée enterrée dans un diélectrique. Ce chapitre décrit l'origine des modes de plasmons (*Long and Short Range*) présents dans une couche métallique fine qui permettent la transmission d'une polarisation de l'onde incidente. Ce chapitre présente également l'ensemble des travaux pour la réalisation d'un démonstrateur et les différents résultats expérimentaux. Le démonstrateur exploite la dépendance de l'effet selon l'incidence (purement colinéaire ou purement conique) pour donner un effet remarquable pour un

observateur. L'application directe concerne une fenêtre d'observation pour un élément d'authentification tel qu'un billet de banque.

Le troisième chapitre, dans la logique de la continuité du chapitre 2, explore les effets des plasmons de surface lorsqu'on considère une couche métallique plus épaisse, qui ne donne alors plus lieu à des effets de transmission de la lumière mais à des phénomènes d'excitation des modes de plasmons par différents ordres de diffraction du réseau de couplage. Ces phénomènes judicieusement exploités montrent les différents modes de couplage et de transfert d'énergie entre ordres diffractés et plasmons de surface. Dans ce chapitre également, seront présentés des résultats expérimentaux obtenus sur des structures réalisées sur des substrats gravés et recouverts de couches épaisses d'or.

Enfin, la conclusion reprend les différents résultats expérimentaux et phénoménologiques obtenus dans le cadre de ce travail de thèse en soulevant également les difficultés rencontrées et problèmes non-encore résolus mais qui peuvent donner origine à des perspectives intéressantes dans le domaine de la sécurité ou plus largement pour d'autres applications.

CHAPITRE 1

Etat de l'art des plasmons de surface

II Introduction Chapitre Etat de l'art des plasmons de surface

En 1902, R.W. WOOD note, lors d'une de ses expériences, des anomalies dans le spectre de diffraction d'un réseau de diffraction métallique, non prévisible par la théorie classique [1] et les équations des réseaux. En 1935, suivant ses premiers travaux, R.W.WOOD publie un article plus complet découlant d'une multitude d'expériences et d'observations [2]. Dans cet article il note deux idées découlant d'articles de Lord Rayleigh : la première est que la partie du spectre manquante correspond à la partie du spectre ne pouvant pas émerger d'ordres plus lointains [3], la seconde provient d'un autre article décrivant les cavités entre chaque ligne de réseau comme des « résonateurs » [4]. R.W. WOOD, n'en fait alors aucun cas et développe, malgré des observations très fournies, un modèle basé sur des interférences destructives et constructives. En 1938, U. Fano propose une approche particulièrement intéressante du problème, en impliquant des ondes évanescentes confinées au voisinage de l'interface diélectrique-métal. Ces ondes, excitées par des ordres diffractés, absorbent alors une partie de l'énergie de l'onde incidente et l'empêche de facto d'être diffractée ou réfléchi [5]. Cette description est déjà proche de nos connaissances actuelles de l'onde plasmonique de surface, et décrit remarquablement les anomalies de Wood. Il faut attendre 1956 et l'article de D. Pines [6] pour pouvoir enfin mettre un nom sur cette onde confinée. Pines justifie le choix du nom par le fait que « les oscillations collectives des électrons de valence ressemblent fortement aux oscillations du plasma dans les décharges gazeuses ». L'oscillation du « plasma électronique » devient alors plasmon. La notation devient alors commune et est reprise de manière importante par la communauté scientifique. Au-delà du nom, la compréhension de l'effet plasmonique ne cesse de croître aux cours des années [7–10]. En 1988, le livre posthume d'Heinz Raether fait une synthèse de l'effet de plasmon de surface, et devient très rapidement une référence pour tous ceux du domaine [11]. Outre les explications synthétisées des plasmons de surface dans cet ouvrage, des applications concrètes mettant en œuvre l'effet de plasmon de surface apparaissent et ceci principalement dans le domaine des détecteurs biologiques, plus connus par la dénomination anglaise « *Biosensor* » [12]. Le livre de Raether présente, entre autre, un exemple de réalisation de biosensor encore utilisé de nos jours, le dispositif Kretschmann-Raether mettant en œuvre un prisme avec une face métallisée par un fin dépôt, la face métallique servant alors de support à la propagation d'un plasmon de surface [13]. La forte sensibilité du plasmon à la variation d'indice d'un milieu devient alors un outil de mesure des variations d'un environnement, et par exemple d'une solution

biologique. La faible longueur de propagation du plasmon permet de concevoir des circuits à des dimensions encore plus réduites ce qui intéresse fortement les télécommunications [14]. Le confinement du champ et le caractère directionnel du plasmon de surface est une source de travaux scientifiques important dans le cadre de l'amélioration des rendements des panneaux solaires via l'incorporation de nanoparticules métalliques ou par des nanostructurations aptes à coupler des plasmons de surface [15,16]. Enfin via des excitations de modes plasmoniques entre autres, nous verrons qu'il est possible d'obtenir des effets de transmission extraordinaire [17] à travers un métal liés à l'effet de photon passe-muraille. Nous décrirons dans ce chapitre le formalisme des plasmons de surface ainsi que les modes associés, et nous finirons enfin par des exemples d'applications.

III Plasmon de surface et mode de plasmon de surface

Nous définirons dans cette partie les particularités du plasmon de surface ainsi que les modes d'intérêts dans le cadre de la thèse.

III.1 Plasmon de surface

Le plasmon de surface est classiquement défini comme la variation de l'oscillation collective des électrons à l'interface d'un métal et d'un diélectrique. Pour exciter un plasmon de surface, il convient de garantir l'accord de fréquence entre l'oscillation des électrons et l'onde excitatrice incidente, un couplage aura alors lieu qui verra l'énergie de l'onde excitatrice transférée en partie ou en totalité dans le plasmon de surface. Les électrons oscillent alors à la fréquence de résonance ω_p (ou fréquence plasma) si on considère les électrons libres comme un gaz.

Pour comprendre plus en détail le phénomène, nous proposons une approche via la résolution des équations de maxwell à l'interface d'un diélectrique et d'un métal. La relation de dispersion à l'interface d'un métal semi infini (voir figure 1) de permittivité $\varepsilon_m = \varepsilon_m' + i\varepsilon_m''$ et d'un diélectrique de permittivité ε_d s'écrit :

$$\frac{k_{zm}}{\varepsilon_m} + \frac{k_{zd}}{\varepsilon_d} = 0 \quad (1)$$

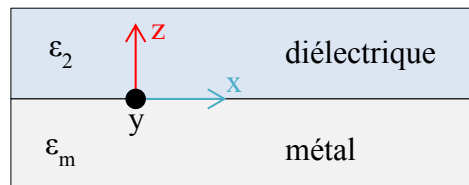


Figure 1 Représentation schématique de l'interface métal-diélectrique.

Avec k_{zm} et k_{zd} les vecteurs d'onde parallèles à la direction z dans les milieux respectifs m (métal) et d (diélectrique). Si l'on décompose le vecteur d'onde d'espace libre, défini par $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ avec λ la longueur d'onde, on obtient :

$$\varepsilon_i k_0^2 = k_x^2 + k_{zi}^2$$

$$\text{D'où } k_{zi} = [\varepsilon_i k_0^2 - k_x^2]^{1/2} \text{ avec } i=1,2. \quad (2)$$

Ainsi en exprimant k_x avec les équations (1) et (2) nous obtenons :

$$k_x = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Le vecteur k_x qui représente le vecteur d'onde suivant la direction x est l'expression du vecteur d'onde du plasmon. Nous pouvons ainsi décrire k_x par un vecteur d'onde complexe tel que $k_x = k_x' + i k_x''$, il vient alors :

$$k_x' = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$k_x'' = k_0 \times \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{3/2} \times \frac{\varepsilon_m''}{2(\varepsilon_m')^2} \quad (5)$$

Pour que k_x' soit réel, il faut satisfaire aux conditions suivantes : $\varepsilon_m' < 0$ et $|\varepsilon_m'| > \varepsilon_d$. Ces deux conditions peuvent être satisfaites principalement dans le métal. k_x' exprime alors le vecteur d'onde d'espace libre multiplié par l'indice effectif du plasmon n_e pour cette longueur d'onde donnée. Ainsi nous pouvons écrire :

$$k_x' = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{1/2} = n_e k_0 \quad (6)$$

$$\text{avec } n_e = \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Cette approche est identique aux modes optiques tels que ceux décrits dans les guides d'ondes, ce qui permettra d'appréhender les conditions d'excitation des modes d'une manière similaire. Quant au vecteur k_x'' , il exprime l'absorption interne du plasmon lors de sa propagation le long de l'axe x .

Maintenant que nous avons décrit les conditions d'existence du plasmon de surface ainsi que son vecteur d'onde, intéressons-nous à sa propagation le long de l'axe x .

III.1.1 Profondeur de peau et extension du champ électrique du plasmon de surface

Le champ électrique E_z du plasmon décroît de manière exponentielle dans les deux milieux tel que $E_z = e^{-(|k_{zi}||z|)}$. La profondeur de peau correspond à la profondeur (z) dans un matériau pour lequel le module du champ électrique est atténué de $\frac{1}{e}$. Cette profondeur de peau définit alors la pénétration maximale du champ E_z dans l'un des substrats. Ainsi nous pouvons définir dans chacun des deux milieux la profondeur de peau telle que :

$$\text{Dans le diélectrique } z_d = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon_m' + \epsilon_d}{\epsilon_d^2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$\text{Dans le métal } z_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon_m' + \epsilon_d}{\epsilon_m'^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

A titre d'exemple et pour une longueur d'onde de 850 nm sur une interface Eau-Or, la profondeur de peau dans l'or sera de $z_m = 24$ nm et dans l'eau de $z_d = 400$ nm. Soit une décroissance bien plus nette du champ électrique E_z dans le métal. Ceci étant entièrement dû à la présence de la partie réelle de la permittivité du métal (au carré dans le dénominateur de l'expression de la profondeur de peau (Eq. 7)). Aussi, comme $|\epsilon_m'| > \epsilon_d$ pour garantir l'existence du plasmon de surface, il est évident que la propagation du champ E_z dans le milieu métallique est bien plus faible que dans le milieu diélectrique (voir figure 2) et donc $z_m \ll z_d$.

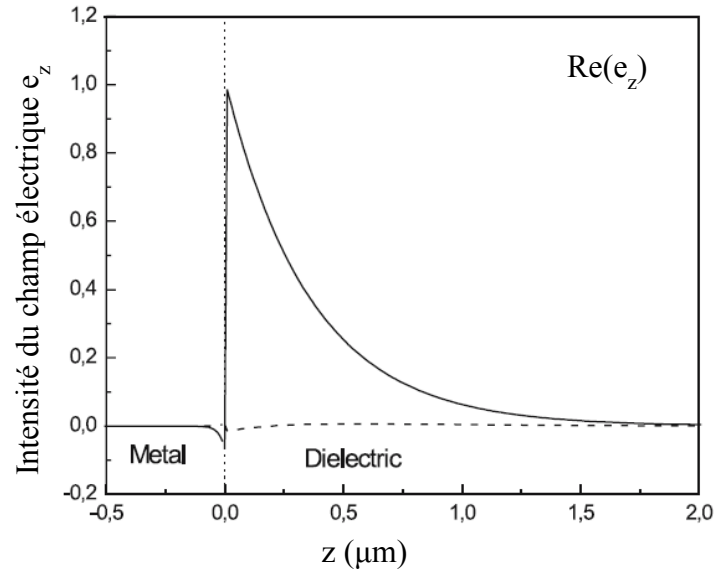


Figure 2 Schéma de la propagation du champ électrique E_z le long de l'axe z pour une interface d'or et d'un diélectrique d'indice de 1,32 pour longueur d'onde de 800 nm. [12]

A l'observation de la figure 2 on constate bien clairement cette dissymétrie dans la répartition du champ E_z . De même la variation de la longueur d'onde excitatrice permet de faire varier la profondeur de peau (voir figure 3).

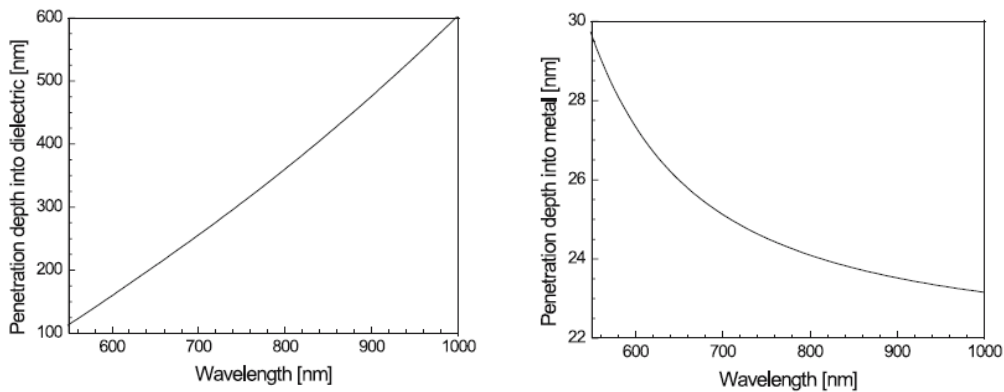


Figure 3 Profondeur de peau en fonction de la longueur d'onde à une interface or et diélectrique (indice $n=1,32$). Graphique de gauche dans le diélectrique, graphique de droite dans le métal. [12]

La dépendance en longueur d'onde de Z_d et Z_m est différente. Elle augmente dans le cas du diélectrique et diminue dans le métal lorsque la longueur d'onde augmente, ceci est entièrement dû au dénominateur dans l'expression de la profondeur de peau. Dans le cas du

diélectrique la permittivité est faible et peu fluctuante, dans le cas du métal la permittivité réelle est grande et fluctuante. Cela entraîne alors la différence de comportement.

III.1.2 Longueur de propagation du plasmon de surface

L'atténuation est utilisée pour définir la longueur de propagation du plasmon de surface L qui est définie comme la distance à laquelle l'intensité du plasmon de surface a diminué jusqu'à $\frac{1}{e}$ par :

$$L = 1/(2k_x'') \quad (10)$$

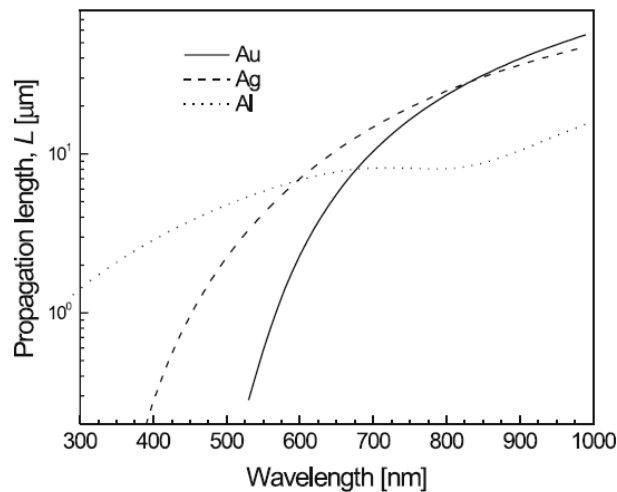


Figure 4 Graphique représentant la longueur de propagation du plasmon de surface à l'interface d'un métal et d'un diélectrique ($n=1,32$) en fonction de trois métaux (or: Au, argent: Ag et aluminium: Al) et de la longueur d'onde. [12]

La figure 4 représente la longueur de propagation L d'un plasmon de surface en fonction des trois métaux (Or, Argent et Aluminium) et de la longueur d'onde. On constate clairement, que quel que soit le métal, la longueur de propagation augmente avec la longueur d'onde. Pour une gamme de longueur d'onde dans le visible et proche IR, on notera ainsi des longueurs de propagation typiques de l'ordre de 0.6 à 50 μm pour l'or, de 0.4 à 50 μm pour l'argent et de 6 à 14 μm pour l'aluminium. La longueur de propagation de l'aluminium est bien plus faible que l'or ou l'argent sur une grande partie du spectre, et cela à cause de la partie imaginaire de la permittivité bien plus importante. Cependant il est intéressant de noter que l'aluminium autorise une propagation d'un plasmon de surface au-delà des limites de l'or ou de l'argent.

III.2 Excitation et couplage d'un plasmon de surface

Afin de satisfaire le synchronisme entre une onde incidente et un mode de plasmon, comme c'est le cas pour les modes des guides d'ondes optiques, il faut que les deux vecteurs d'onde soient égaux, ce que nous pouvons traduire par :

$$k_{x'} = k_p = k_0 n_d \sin(\theta) \quad (11)$$

Avec k_p vecteur d'onde du plasmon confiné suivant l'axe x et $k_0 n_d \sin(\theta)$ vecteur d'onde de l'onde incidente dans un milieu diélectrique d'indice n_d avec un angle d'incidence (θ). Nous avons noté précédemment que $k'_x = n_e k_0$ or n_e , l'indice effectif du plasmon, est toujours supérieur à n_d . L'égalité (9) n'est pas satisfaite en l'état, et il n'est pas possible de coupler un plasmon sans l'apport d'une constante ou variable supplémentaire. Pour pouvoir coupler une onde incidente à un plasmon il faut alors remplir les conditions suivantes :

$$k_p = k_0 n_d \sin(\theta) \pm A \quad (12)$$

Avec A le paramètre permettant de satisfaire l'égalité (10). Nous allons ainsi présenter deux manières pour satisfaire cette égalité et permettre l'excitation d'un mode de plasmon.

III.2.1 Couplage d'un plasmon de surface par un prisme

Cette méthode consiste à créer une réflexion totale interne à une interface diélectrique-métal, ceci afin de créer une onde évanescente sur ladite interface. Si l'épaisseur de la couche métallique est suffisamment fine, l'onde évanescente pénètre dans la couche métallique et peut coupler le plasmon de surface de l'autre interface métal-diélectrique (voir figure 5) [18].

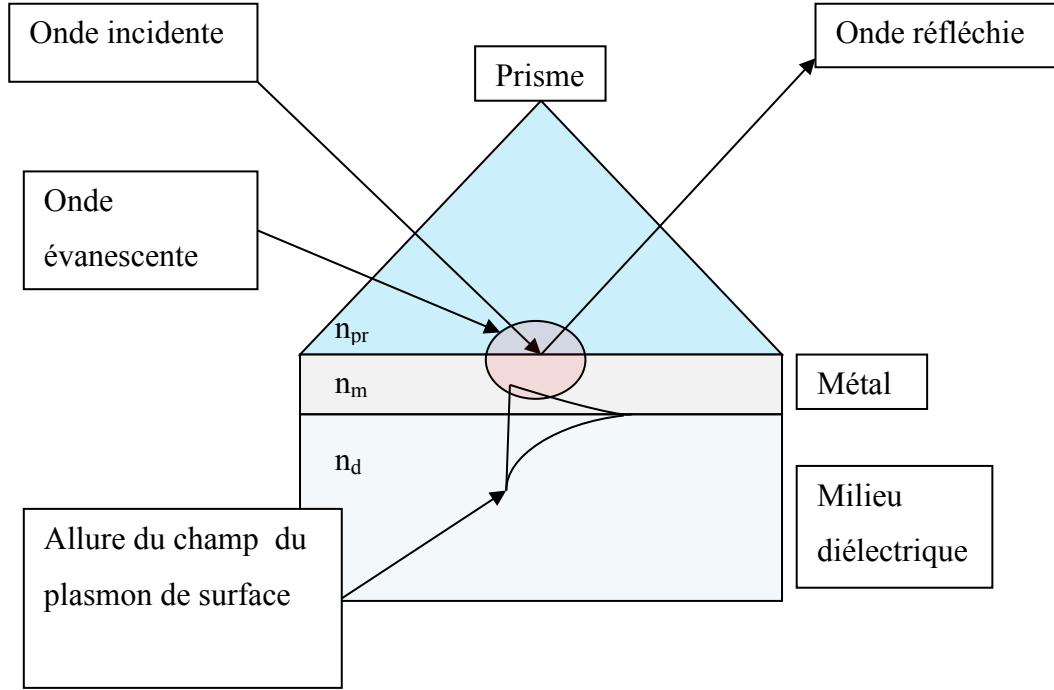


Figure 5 Excitation d'un plasmon de surface dans la configuration de Kretschmann-Raether.

La particularité de cette méthode réside dans la dissymétrie diélectrique n_{pr} et n_d . En effet pour garantir le couplage du plasmon de surface avec l'onde évanescente se propageant dans le prisme, il faut que $n_{pr} > n_d$. Sous cette condition il est alors possible que $n_d \geq n_p$, avec n_p l'indice effectif du plasmon de surface se propageant à l'interface métal-diélectrique d'indice n_d . En ignorant l'épaisseur du métal ainsi que la présence du prisme on peut alors écrire l'égalité suivante :

$$k_0 n_p \sin(\theta) = k_p \quad (13)$$

Maintenant supposons, comme dans la Figure 5, un prisme ayant une face couverte d'un métal. L'épaisseur est finie de valeur q , et nous considérons l'épaisseur du prisme. L'équation (11) devient alors :

$$k_0 n_p \sin(\theta) = k_{sp0} + \Delta A = k_{sp} \quad (14)$$

Avec ΔA permettant de tenir compte de la présence du prisme et de l'épaisseur finie du métal et k_{sp} le vecteur de plasmon de surface intégrant l'ensemble du dispositif de la figure 5. En supposant que $|\epsilon'_m| \gg n_d$ et que $|\epsilon'_m| \gg \epsilon''_m$ alors on peut exprimer le coefficient ΔA tel que :

$$\Delta A = r_{pm} e^{2ik_{xm}q} k_0^3 \sqrt{\left(\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}\right)} \frac{1}{\epsilon_d - \epsilon_m} \quad (15)$$

Avec r_{pm} le coefficient de réflexion à l'interface prisme-métal, k_{xm} le vecteur d'onde se propageant le long de l'axe x , et q l'épaisseur de la couche métallique (voir [11,12] pour la méthode calculatoire). L'excitation du plasmon de surface maximum est obtenu quand la réflectivité $R(\theta, \lambda) = 0$, c'est-à-dire quand l'énergie de l'onde incidente est entièrement dissipée dans le plasmon de surface. Pour cela il faut que les pertes radiatives Y_{rad} soient égales aux pertes par absorption Y_a , $Y_{rad} = Y_a$. Effectivement si une des deux pertes est privilégiée au détriment de l'autre, une réflexion partielle de l'onde est possible. Le facteur permettant de contrôler cette balance des pertes est l'épaisseur du métal. Pour une longueur d'onde et un angle d'incidence donnés, il n'existe qu'une seule et unique épaisseur permettant de garantir l'égalité des pertes et donc de minimiser la réflexion.

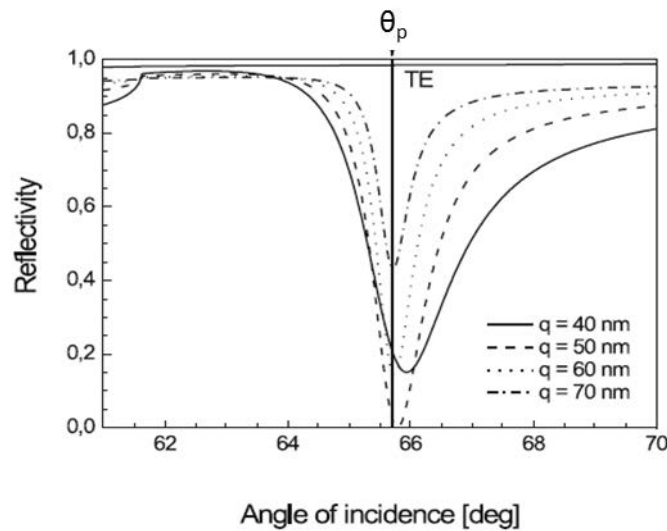


Figure 6 Variation de la réflexion en fonction de l'épaisseur du métal. Dispositif Kretschmann-Raether avec un prisme en BK7, couche métallique en or et de l'eau pour la dernière interface diélectrique. Onde incidente $\lambda = 800$ nm polarisation TM, TE uniquement présenté ici à titre comparatif. [12]

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 6, le minimum de réflexion est atteint pour une épaisseur unique de métal, ici de 50 nm. L'angle θ_p indique la position angulaire de la résonance du plasmon de surface, pour la configuration Kretschmann-Raether et pour une longueur d'onde fixe de 800 nm. Il existe une autre configuration, beaucoup moins utilisée, que nous citerons ici à titre d'exemple afin d'être complet dans la présentation des dispositifs de couplage. Ce second dispositif utilisant un prisme est dit dispositif de « Otto » [19]. Ce dispositif présente une configuration dans laquelle existe une interface diélectrique d'indice n_d

entre le prisme et la couche métallique. Via le prisme on recherche toujours la réflexion totale interne afin de propager une onde évanescente de surface à l'interface prisme-diélectrique. Si la couche diélectrique n_d est d'épaisseur suffisamment faible pour garantir la propagation du champ électrique de l'onde évanescente jusqu'à l'interface métallique, alors il y a une possibilité de coupler un plasmon de surface à la surface de la couche métallique (voir figure 7).

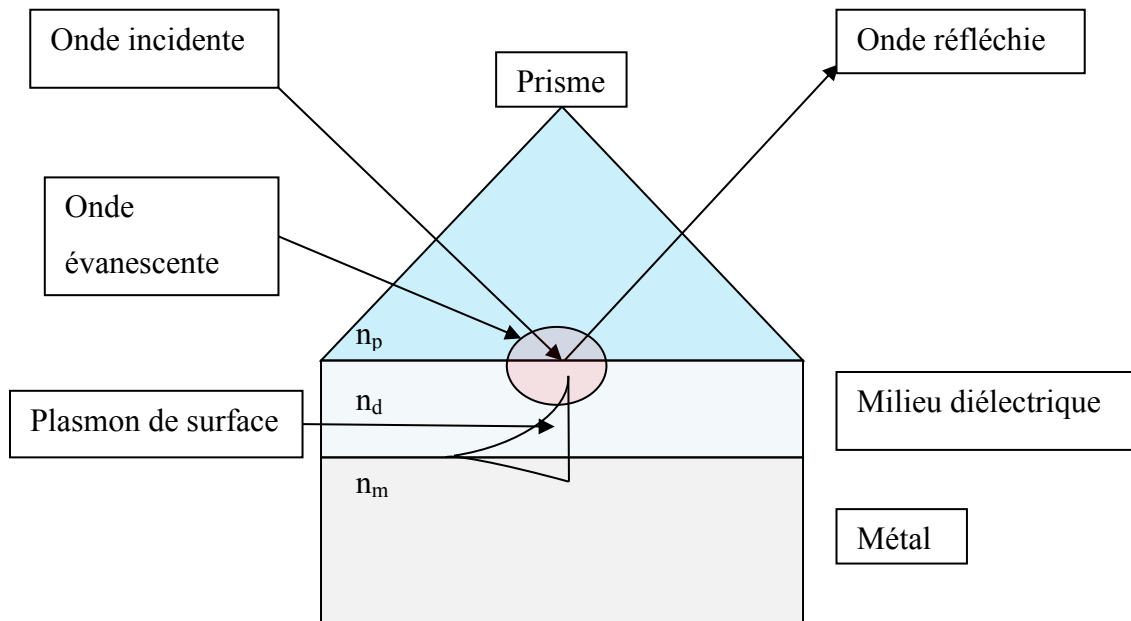


Figure 7 Excitation d'un plasmon de surface dans le dispositif Otto.

Ce dispositif est parfaitement conçu pour la caractérisation de surface métallique, ou de couche diélectrique intermédiaire entre le métal et le milieu diélectrique sans que le prisme ne les touche, car le milieu diélectrique peut être de l'air.

III.2.2 Couplage d'un plasmon de surface par un réseau de diffraction

Une autre solution pour coupler une onde lumineuse à un plasmon de surface est d'utiliser la diffraction d'un ordre évanescent d'un réseau de diffraction, qui permettra de satisfaire l'égalité de l'équation (10). Supposons un réseau sinusoïdal métallique de couche semi infinie de constante de permittivité ϵ_m dans un milieu diélectrique de permittivité ϵ_d tel que schématisé dans la Figure 8.

Nous considérons une onde incidente polarisée TM (Transverse Magnétique), présentant ainsi la composante du champ magnétique normale au plan d'incidence et parallèle aux lignes de réseau.

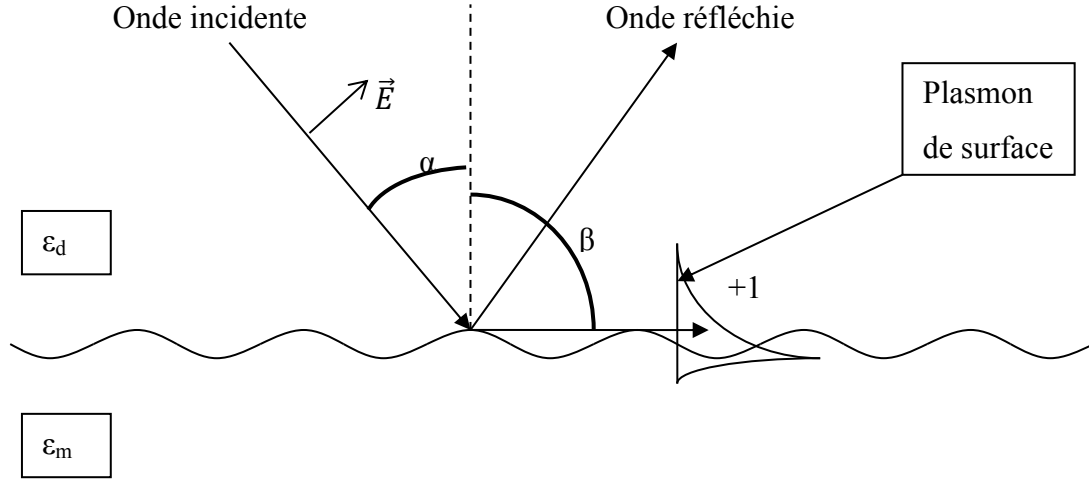


Figure 8 Excitation d'un plasmon de surface par un réseau de diffraction, avec l'ordre diffractif $+1$.

Il existe alors des ordres de diffraction soumis à l'équation :

$$m\lambda = \Lambda(\sin(\alpha) + \sin(\beta)) \quad (16)$$

Avec λ l'onde incidente, m l'ordre de diffraction, Λ le pas du réseau, α l'angle d'incidence par rapport à la normale au réseau et β l'angle de l'ordre diffracté par rapport à la normal au réseau. Pour qu'un ordre soit évanescent il faut que $\beta = 90^\circ$ soit que :

$$\sin(\alpha) = \frac{m\lambda}{\Lambda} \pm 1, \text{ avec le signe } \pm \text{ dépendant de l'ordre positif ou négatif} \quad (17)$$

Si nous remplissons cette première condition il apparait alors que l'onde diffracté dans l'ordre évanescent doit satisfaire l'égalité (10), c'est-à-dire qu'elle peut coupler un plasmon de surface. Une manière schématisée et simplifiée permet d'illustrer graphiquement cette condition, dans l'espace réciproque des vecteurs d'onde, par simple construction vectorielle appelée aussi cercle d'Ewald.

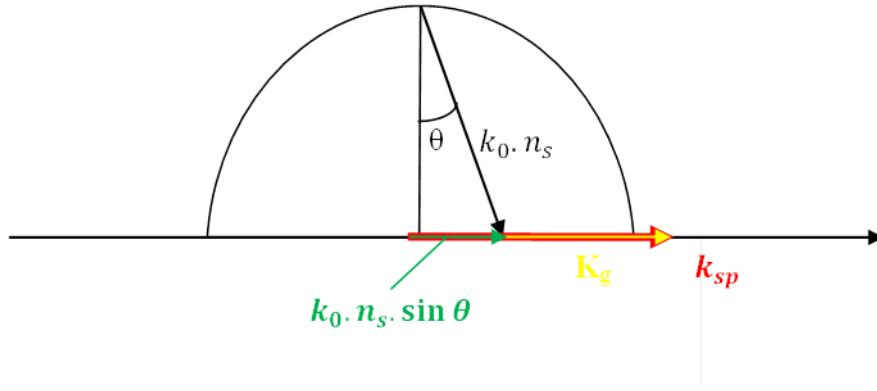


Figure 9 Représentation du couplage dans l'espace réciproque des vecteurs d'onde.

En nous référant à l'espace réciproque des vecteurs (voir Figure 9) nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$k_{sp} = k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta) + n \cdot K_g \quad (18)$$

Avec n l'ordre de diffraction, on constate que le vecteur d'onde du réseau devient une variable d'ajustement telle que le paramètre A de l'équation (12). Comme nous avons pu le présenter précédemment avec les dispositifs de couplage via un prisme, ou un maximum d'excitation plasmonique est atteint pour une épaisseur de métal donnée ; il en est de même pour les réseaux mais avec le paramètre de profondeur du réseau h . Prenons comme exemple un réseau de période $\Lambda = 800$ nm avec un profil sinusoïdal structurant une couche d'or à une interface avec l'air (voir Figure 10).

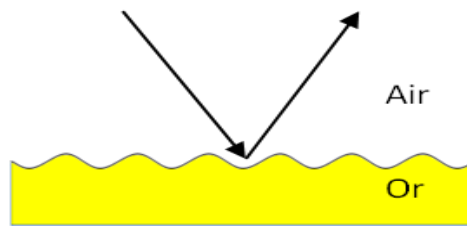


Figure 10 Schéma réseau $\Lambda = 800$ nm à une interface Or-Air

Considérons une onde incidente de longueur d'onde $\lambda = 587$ nm en polarisation TM. Par modélisation numérique [20] nous déterminons que l'excitation du plasmon intervient pour l'ordre +1 à un angle théorique de $20,1^\circ$. Pour observer le phénomène, nous recherchons le minimum du spectre réfléchi par un scan angulaire qui sera alors la réponse d'une excitation

d'un mode de plasmon de surface par transfert d'énergie. Sur la Figure 11 ci-dessous nous représentons une simulation numérique d'un scan angulaire à différente profondeur de réseau.

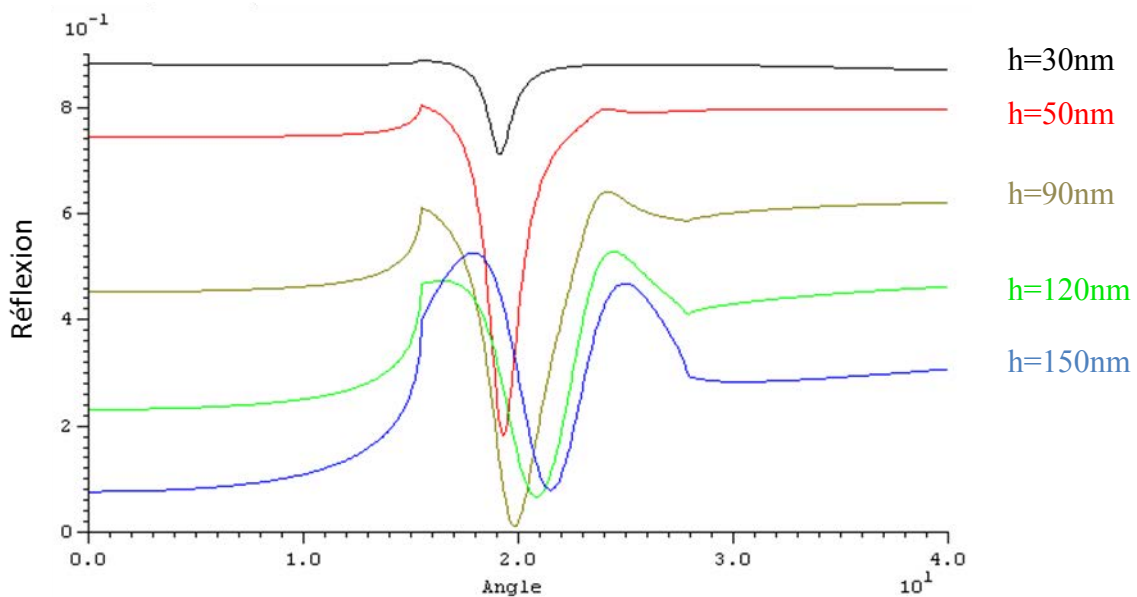


Figure 11 Variation de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence. En abscisse les angles de 0° à 40° , en ordonnées l'intensité relative réfléchie. Sur le graphique : en noir h = profondeur du réseau [20].

Nous constatons sur la Figure 11 un minimum d'intensité réfléchie pour une profondeur $q = 90\text{ nm}$. Ce minimum d'intensité correspond alors au maximum de couplage entre le plasmon et l'onde incidente. Il est intéressant de noter qu'en dessous et au-dessus de cette valeur nous n'atteignons jamais ce niveau de couplage, mais surtout qu'en dehors de cette profondeur l'excitation plasmonique n'apparaît pas au même angle. Le déplacement angulaire du pic s'explique par une variation de l'indice effectif du plasmon de surface en fonction de la profondeur. Enfin plus la profondeur augmente plus nous avons tendance à observer une augmentation de la largeur du pic de résonance (sur la Figure 11 on note une grande différence de largeur de pic si on observe la courbe noire $h = 30\text{ nm}$ et la courbe bleue $h = 150\text{nm}$). Une donnée intéressante qui permet de localiser une résonance plasmonique et de déterminer le meilleur couple longueur d'onde/réseau pour la résonance est le facteur d'exaltation du champ électromagnétique. Plus le facteur d'exaltation est élevé plus le transfert énergétique de l'onde incidente au plasmon de surface est important, et logiquement moins la réflexion est élevée. Le facteur d'exaltation quantifie le couplage et le synchronisme entre le mode de plasmon et l'onde incidente, on le décrit par [21] :

$$T^{el} = \frac{2 \cdot |\varepsilon'_m| \cdot \cos \theta_0 \cdot (1-R)}{\varepsilon''_m \cdot (|\varepsilon'_m| - 1)^{\frac{1}{2}}} \quad (19)$$

Avec T^{el} le facteur d'exaltation du champ électromagnétique, R le coefficient de réflexion et $\cos(\theta_0)$ pouvant être obtenu avec la relation suivante:

$$\sin \theta_0 = \left(\varepsilon'_m / \varepsilon'_m + 1 \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (20)$$

Le facteur étant maximum avec $R=0$, soit avec une réflexion minimale. On note grâce à cela la dépendance du facteur de couplage vis-à-vis de la longueur d'onde. Ainsi pour un réseau de 800 nm de pas à une interface Air-Argent le facteur $T^{el} = 124$ pour $\lambda = 650$ nm et $T^{el} = 27$ pour $\lambda = 420$ nm (Figure 12).

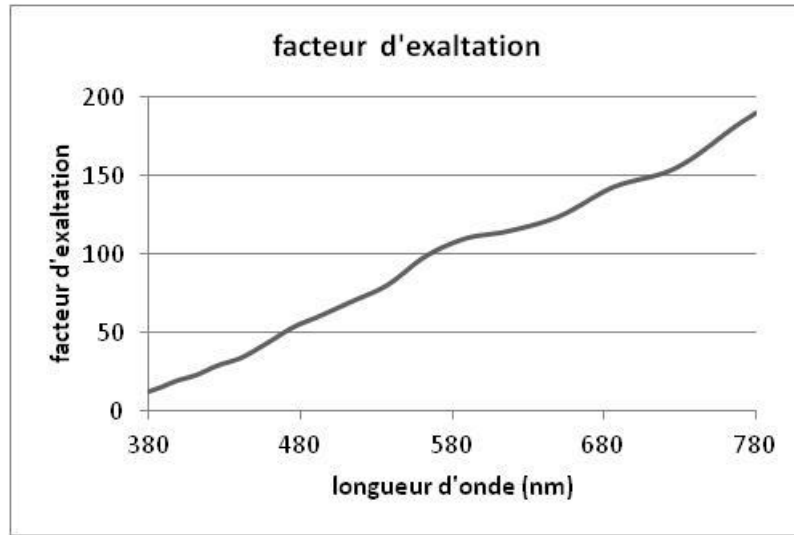


Figure 12 Variation du facteur d'amélioration du champ électromagnétique en fonction de la longueur d'onde pour un réseau de 800nm de pas à une interface Air-Argent.

Si nous modifions le pas du réseau, par exemple en le divisant par 2, $\Lambda = 400$ nm, nous modifions la plage de longueur d'onde pour lequel le réseau sera le plus optimal à coupler un plasmon (voir Figure 13).

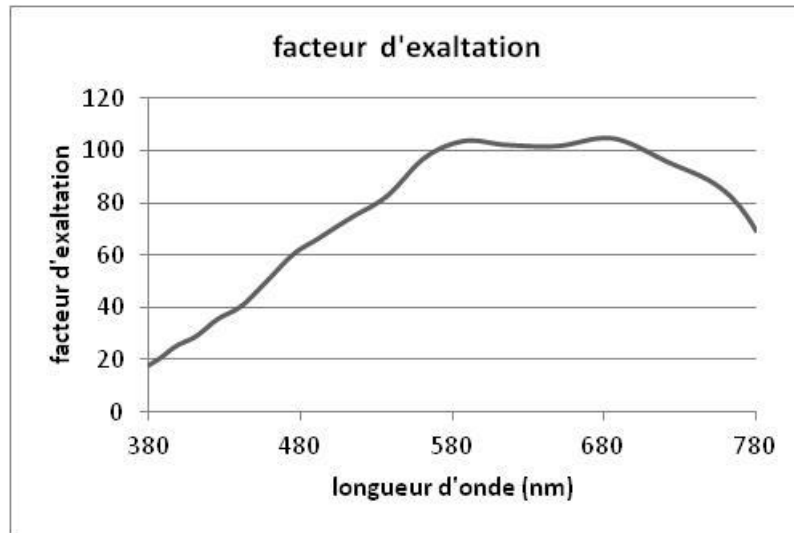


Figure 13 Variation du facteur d'exaltation du champ électromagnétique en fonction de la longueur d'onde pour un réseau de 400nm de pas à une interface Air-Argent.

III.3 Mode de plasmon de surface : Long Range Plasmon Mode et Short Range Plasmon Mode

Nous avons vu précédemment le couplage d'un plasmon de surface avec une onde incidente, nous allons ici nous intéresser aux différents modes de plasmon de surface, notamment les modes Long Range et Short Range (LRPM et SRPM respectivement). Ces modes existent pour une épaisseur de métal fine de l'ordre de deux fois la profondeur de peau d'un plasmon de surface standard. Dans ce cas, un plasmon de surface à une interface ne peut plus être décrit sans prendre en compte les interactions à l'autre interface. Supposons une structure diélectrique-métal-diélectrique, avec ϵ_1 la permittivité du premier diélectrique, ϵ_m la permittivité du métal et ϵ_2 la permittivité du second diélectrique (Figure 14).

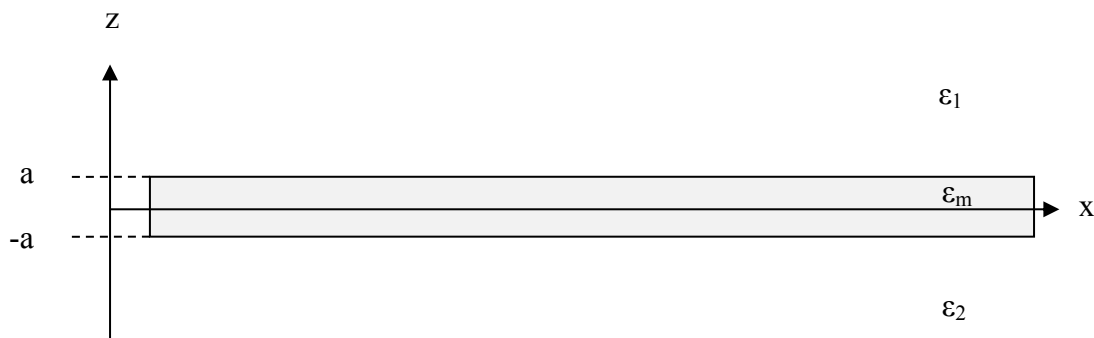


Figure 14 Couche de métal de faible épaisseur comprise entre deux couches infinies de diélectriques.

Dans ce cas la relation de dispersion aux interfaces devient :

$$e^{-4k_1 a} = \frac{k_m/\varepsilon_m + k_2/\varepsilon_2}{k_m/\varepsilon_m - k_2/\varepsilon_2} \frac{k_m/\varepsilon_m + k_1/\varepsilon_1}{k_m/\varepsilon_m - k_1/\varepsilon_1} \quad (21)$$

Avec $2a$ l'épaisseur du métal, k_m le vecteur d'onde dans le milieu de permittivité complexe ε_m , k_1 le vecteur d'onde dans le milieu de permittivité ε_1 et k_2 le vecteur d'onde dans le milieu de permittivité ε_2 . Si l'on se positionne dans le cas simplificateur ou $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ et donc logiquement $k_1 = k_2$ alors la relation de dispersion (20) conduit à deux solutions distinctes [21,22]:

$$\tanh k_1 a = -\frac{k_1 \varepsilon_m}{k_m \varepsilon_1} \quad (22)$$

$$\tanh k_1 a = -\frac{k_m \varepsilon_1}{k_1 \varepsilon_m} \quad (23)$$

L'équation 22 décrit alors un mode dit impair (le champ magnétique H_y est représenté par une fonction paire tandis que la fonction représentant le champ électrique E_z , proportionnelle à la dérivée de ce dernier, est impaire). L'équation 23 décrit un mode dit pair (le champ magnétique H_y est représenté par une fonction impaire). Le mode impair a la particularité d'avoir le maximum de son champ électrique dans la couche diélectrique et non dans le métal; de plus le champ électrique E_z passe par zéro au centre du métal, permettant ainsi des pertes bien moins faibles qu'un plasmon de surface sur une interface unique (comme illustré par la Figure 15). Ce mode est appelé le Long Range Plasmon Mode (LRPM). Le mode pair quant à lui présente un confinement principalement dans le métal le conduisant à bien plus de pertes. Ce mode est appelé le Short Range Plasmon Mode (SRPM). Ces pertes importantes rendent le SRPM moins intéressant comparé au LRPM pour la propagation de modes.

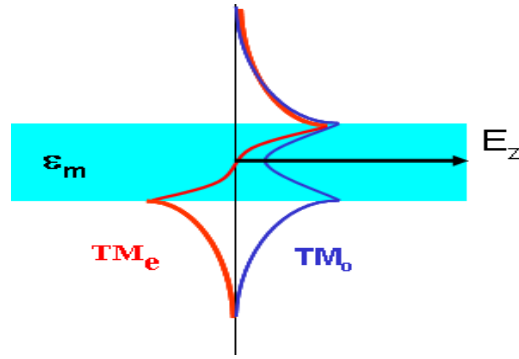


Figure 15 Les champs électriques E_z du LRPM et du SRPM pour une couche de métal de permittivité ϵ_m encapsulé dans un diélectrique. Avec TM_e Le champ électrique E_z du LRPM et TM_o le champ électrique E_z du SRPM. [22]

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques de propagation d'un plasmon de surface et d'un LRPM pour la même longueur d'onde excitatrice, on note clairement une atténuation bien moins faible du LRPM et donc une distance de propagation bien plus importante.

Mode	$n_{\text{eff}} - n_1$	Atténuation (dB/mm)	longueur de propagation (μm)	Largeur de mode (μm)
SPP	0.013	44	98	1.27
Long Range Mode Plasmon	0.0023	1.2	3776	6.12

Tableau 1 Propriétés modales du plasmon de surface (SPP) et du plasmon Long Range Mode (LRPM). Avec $\lambda = 1550 \text{ nm}$, le métal est de l'argent et le diélectrique du quartz avec pour la structure du long range mode une épaisseur de métal de $t = 20 \text{ nm}$, n_1 l'indice du diélectrique et n_{eff} l'indice effectif du plasmon de surface ou du long range mode. [23]

Le LRPM comme le SRPM présentent la particularité de se propager de chaque côté de l'interface métallique et ceci pour une onde excitatrice incidente d'un seul côté de la couche métallique. Dans le cas d'un plasmon de surface ceci ne peut se faire que sur trois modes : la réflexion, la diffraction ou la diffusion. Dans le cas du long range comme du short range mode, le couplage du plasmon peut se faire suivant un quatrième mode d'espace libre: la transmission. Une structure métallique particulière pourra alors présenter le couplage d'un plasmon long range mode avec le seul mode disponible sur la transmission. Ainsi une transmission d'une onde lumineuse à travers une couche métallique devient réalisable via un

transfert énergétique lié au LRPM [22,24,25]. Cette particularité sera le point central du chapitre 2 où cette transmission résonante sera exploitée.

IV Application des plasmons de surface et modes de plasmon de surface

IV.1 Guide d'onde plasmonique

La propagation des plasmons sur une interface peut être gérée en modifiant localement la surface, via une rugosité ou un réseau de nano éléments. Par ce fait, il est possible de créer des éléments d'optiques classiques tels que des lentilles ou des miroirs plasmoniques. Nous verrons un confinement particulier du plasmon sur une bande métallique de très faible épaisseur (on peut comparer cela à une « fibre optique » plasmonique) qui permet de guider les plasmons sur des distances importantes.

IV.1.1 Guide d'onde plasmonique sur une surface plane

Le contrôle de la direction de propagation d'un plasmon à une interface métal-diélectrique peut être réalisé en incluant sur l'interface de propagation des défauts capables de rediriger le plasmon. Ceux-ci peuvent être des ondulations de surfaces périodiques ou aperiodiques, aussi bien que des trous nanométriques perforant la surface métallique. La gestion précise de ces défauts permet la création d'éléments fonctionnels tels que des miroirs de Bragg pour réfléchir le plasmon ou encore des éléments focaux, c'est-à-dire des lentilles plasmoniques. Ces deux éléments offrent la possibilité de créer des circuits de guidage, de focalisation d'une onde de surface tel que le plasmon.

Un exemple très intéressant est le miroir de Bragg plasmonique décrit dans l'article [26]. L'auteur présente la fabrication de lignes parallèles de nanoparticules métalliques de dimension 140 nm, chaque ligne étant espacée de 350 nm. Ce substrat présentant de plus une fluorescence permettant la visualisation de la propagation plasmonique : la mise en évidence se fait par une onde incidente émise par un laser à la surface du substrat où est positionnée une ligne métallique de hauteur 70 nm, de largeur 160 nm, et de longueur 20 μm à proximité du réseau de bande de nanoparticules.

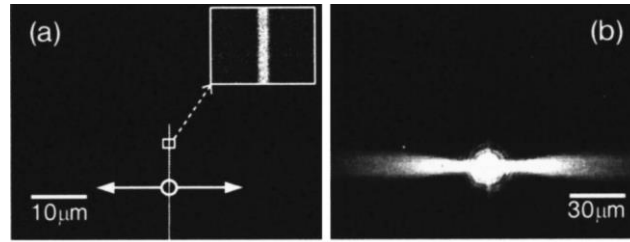


Figure 16 (a) image au MEB (microscopie électronique à balayage) de la ligne en or de dimension $70\text{ nm} \times 160\text{ nm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$. Dans le carré en haut à droite un zoom $\times 12$ centré sur la ligne. Le cercle et les doubles flèches correspondent respectivement au point de focalisation du laser et à la direction de propagation du plasmon. (b) L'image de la fluorescence UV correspondante, celle-ci présente clairement la propagation du plasmon de surface. [26]

Cette ligne est capable de coupler un plasmon de surface qui se propage de part et d'autre de celle-ci (voir Figure 16). Un mode de plasmon de surface se propage alors en direction du réseau de lignes de nanoparticules, qui en respectant les conditions de réflexion de Bragg, permet une réflexion spéculaire (voir Figure 17). Dans les conditions de l'expérience, le coefficient de réflexion du miroir de Bragg plasmonique constitué de 5 lignes est de 90%. Les pertes proviennent de pertes par radiation. Ce concept de miroir plasmonique présente une des manières de réfléchir un plasmon.

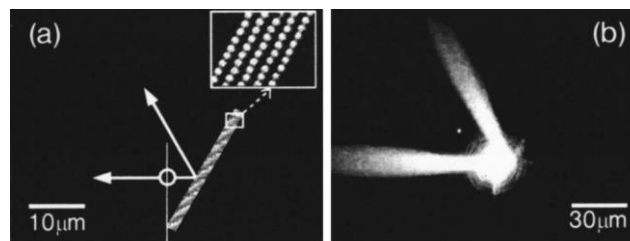


Figure 17 (a) image au MEB (microscopie électronique à balayage) de la ligne en or de dimension $70\text{ nm} \times 160\text{ nm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ et du réseau de nano plots d'un rayon de 140 nm , chaque ligne de nano plots est espacé de 350 nm . Dans le carré en haut à droite un zoom $\times 12$ centré sur le réseau de nano plots. Le cercle et les doubles flèches correspondent respectivement au point de focalisation du LASER et à la direction de propagation du plasmon. (b)) L'image de la fluorescence UV correspondante, on constate que le plasmon se propageant en direction des nanoplots est réfléchi. [26]

Une autre approche pour contrôler la direction de propagation d'un plasmon sur une surface métallique est de modifier localement l'indice de réfraction du matériau diélectrique. Cela entraîne alors la modification de la relation de dispersion du plasmon [27]. Cette approche est

une analogie pure et simple des composants réfractifs ordinaires pour une onde d'espace libre tels que les lentilles de réfraction ou les prismes.

Supposons une couche d'or de permittivité ϵ_{au} d'épaisseur 50 nm comprise entre un diélectrique de permittivité constante ϵ_1 et un diélectrique où nous pouvons faire varier la permittivité ϵ_2 localement. En augmentant cette permittivité nous augmentons alors aussi le vecteur d'onde du plasmon (il peut être réduit si la variation locale de la permittivité est plus basse que celle de l'environnement). Il convient alors maintenant de façonner la géométrie de ces perturbations locales de permittivité et ainsi réaliser des composants optiques tels que des lentilles de focalisations ou des miroirs comme illustré sur la Figure 18.

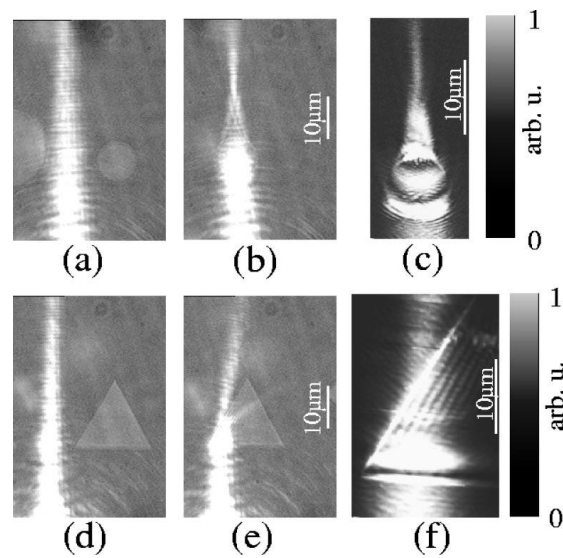


Figure 18 (a), (b), (d) et (e) observation des pertes radiatives à proximité de la propagation du plasmon. Sur les images (a) et (d), le plasmon se propage de manière classique car il ne rencontre pas d'obstacles de surface majeurs. En revanche sur les images (b) et (e) le plasmon rencontre un élément de permittivité plus élevé que l'environnement provoquant respectivement grâce à leur géométrie une focalisation (b) ou une réflexion (e). Sur les images (c) et (f) les mêmes observations que les images (b) et (e) mais par l'observation du champ proche. [27]

Une autre méthode pour créer des optiques plasmoniques consiste à perforer la surface métallique de nano trous ou nano lignes. Par exemple la publication [28] présente la focalisation de plasmons couplés via 19 trous de diamètre de 200 nm arrangés en arc de cercle sur une surface d'argent de 50 nm d'épaisseur (voir Figure 19).

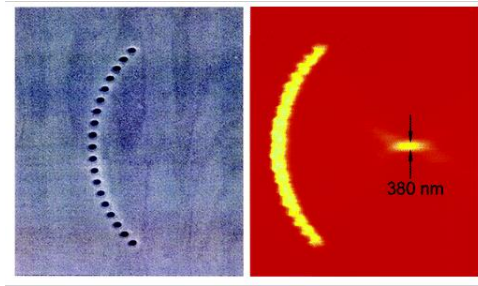


Figure 19 Nanotrous de diamètre de 200 nm perforant un film métallique. Sur la figure de gauche une vue des champs de surface, on note clairement la focalisation d'un « point chaud » au centre de focalisation de l'arc de cercle de nano trous. [28]

Toujours dans l'approche de focaliser les plasmons de surface en un point, nous noterons la publication [29] qui utilise une bande métallique pour coupler des plasmons de surface formant un cercle continu. Les plasmons couplés à cette bande sont alors guidés et focalisés à l'intérieur de l'anneau (voir Figure 20). Aux vues des différents éléments, il est possible de penser à des applications futures de circuits optiques plasmoniques pouvant fonctionner dans le visible ou le proche infrarouge.

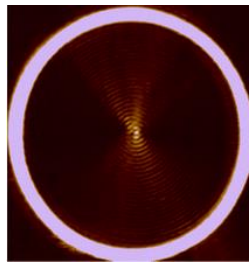


Figure 20 Génération et focalisation de plasmon de surface via une nano bande circulaire. [29]

IV.2 Détecteurs biologiques et plasmons de surface

Un plasmon de surface est de part sa nature un mode se propageant à une interface entre un métal (ou un matériau de permittivité négative) et un diélectrique. Cette propagation est extrêmement sensible aux états de surface (excitation via le couplage avec un réseau par exemple) mais est aussi très sensible à la variation du milieu diélectrique et/ou métallique. Un plasmon de surface possède la quasi-totalité de son champ électrique dans le milieu diélectrique. La profondeur de peau du plasmon dans le diélectrique est très importante de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres (Tableau 2), là où pour un guide d'onde diélectrique standard il ne sera que de quelques dizaines de nanomètres. Cette particularité

peut être exploitée pour justement détecter toutes variations des propriétés de la couche diélectrique, qui se traduira par une signature différente du mode de plasmon.

Métal		Argent		Or	
Longueur d'onde		$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$
Longueur de propagation (μm)		19	57	3	24
Profondeur de peau dans le métal (nm)		24	23	29	25
Profondeur de peau dans le diélectrique (nm)		219	443	162	400
Concentration du champ dans le diélectrique (%)		90	95	85	94

Tableau 2 Principaux paramètres pour un plasmon se propageant à une interface métal-eau. [30]

Cette sensibilité à la permittivité a permis de réaliser, ce qui est aujourd'hui l'une des rares applications industrielles de la plasmonique, des capteurs biologiques ou chimiques. Pour ce faire il existe quatre grandes familles de détecteurs biologiques utilisant le plasmon de surface : le détecteur à dispositif de Kretschmann-Raether, le couplage via un réseau, le couplage via un guide d'onde et enfin le détecteur via une excitation de plasmon localisée (nanoparticules) [30]. Les deux premières étant actuellement les plus utilisées. Le fonctionnement de tels systèmes est assez simple. Un plasmon de surface est excité à la surface de la couche métallique proche du mesurande (espèces à détecter) via une onde excitatrice. L'interrogation se fait avec la réflexion de l'onde incidente dont une partie sera absorbée (minimum de réflexion) à un angle donné et pour une longueur d'onde donnée (condition donnée par le synchronisme en phase du mode de plasmon et de l'onde incidente). Il existe alors trois possibilités pour remonter à l'information de la variation du milieu diélectrique qui verra son indice varier localement: l'interrogation angulaire, l'interrogation en longueur d'onde et l'interrogation en intensité du pic de réflexion. L'interrogation angulaire est une méthode où on fixe la longueur d'onde incidente et où on recherche la variation angulaire d'excitation du plasmon. Un changement d'angle indiquant une variation du milieu diélectrique. L'interrogation en longueur d'onde consiste cette fois à figer l'angle d'incidence du faisceau lumineux et à rechercher à quelle longueur d'onde un plasmon pourra être couplé. La variation de la longueur d'onde de couplage indiquera alors une variation dans

le milieu diélectrique. Enfin la dernière méthode consiste à figer la longueur d'onde et l'angle de couplage, ceci afin de mesurer uniquement l'intensité réfléchie. Chaque système a une résolution et sensibilité différente, l'interrogation angulaire restant tout de même la méthode la plus performante ainsi que le couplage par prisme.

Technique de détection	Interrogation angulaire		Interrogation de la longueur d'onde		Interrogation de l'intensité réfléchie	
	Résolution (RIU)		Résolution (RIU)		Résolution (RIU)	
	$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$
Couplage par prisme	5.10^{-7}	1.10^{-6}	2.10^{-5}	1.10^{-6}	5.10^{-5}	1.10^{-5}
Couplage par réseau	2.10^{-6}	2.10^{-6}	6.10^{-5}	2.10^{-5}	2.10^{-4}	5.10^{-5}

Tableau 3 Résolution de détection de détection pour deux modèle de structure de détecteur : couplage par prisme en BK7 couvert d'une couche d'or de 50nm, milieu à analyser d'indice initiale de 1,32 ; couplage par réseau en or de pas = 800 nm et profondeur = 70 nm, le milieu à analyser d'indice 1,32. RIU = Refractive Index Unity. La résolution étant la plus petite variation d'indice détectable. [30]

Ainsi la plus petite variation d'indice pour un couplage par prisme et une méthode d'interrogation angulaire sera de 5.10^{-7} alors qu'elle sera de 2.10^{-6} pour un couplage par réseau et avec la même méthode d'interrogation.

Une autre technique émergente est l'utilisation de l'excitation de plasmons localisés. En effet ce type d'excitation implique des nanoparticules métalliques, la miniaturisation du détecteur est alors très importante. De plus il n'est pas impossible de lier chimiquement une nanoparticule avec un polymère. Par la suite l'application de contraintes à ce polymère pourra être suivie via une détection du plasmon localisé. Un dispositif que nous avons maintes fois présenté pour faire cela consiste à utiliser un prisme sur lequel sont déposées des nanoparticules ; par ce biais les modes plasmoniques pourront être excités et une variation d'indice pourra être détectée. Dans l'exemple de la Figure 21, une nanoparticule métallique couple un plasmon via un dispositif de couplage par un prisme et permet ainsi via une variation du spectre réfléchi de déterminer l'indice du milieu environnant [31].

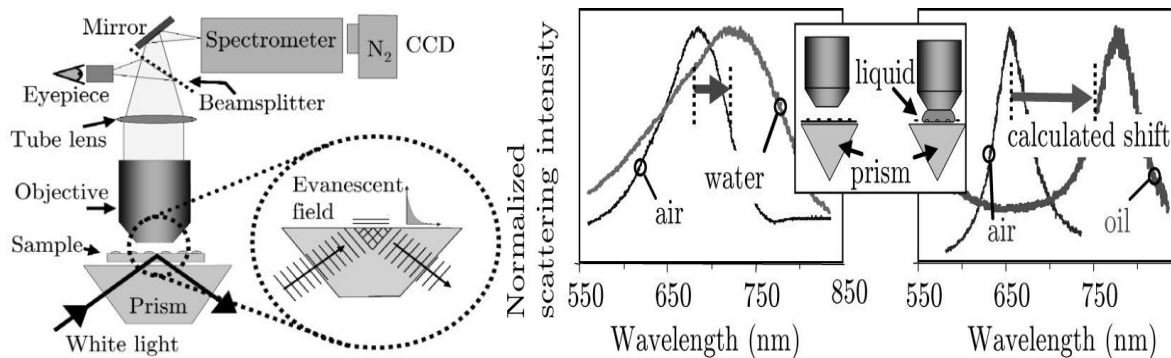


Figure 21 Sur la figure de gauche le mode de réalisation des mesures. Sur les graphiques de droite les différentes mesures réalisées sur différents produits en fonction de la longueur d'onde incidente. [31]

La détection d'un plasmon sur une nanoparticule unique implique des moyens de microscopies importantes. La détection d'espèces chimiques ou d'évolution d'un milieu par l'analyse des plasmons est une application importante de la plasmonique. Pour de plus amples informations nous renvoyons le lecteur vers l'ouvrage de référence [12].

IV.3 Les plasmons et la transmission extraordinaire

Pour faire une transition progressive avec le chapitre suivant, nous allons aborder la transmission extraordinaire. Avec cet effet, la plasmonique gagne ses lettres de noblesse et une reconnaissance de la part d'un public moins averti. Jusqu'ici les applications restent cantonnées à des sujets assez difficiles d'accès. Parmi les nombreuses publications sur la transmission extraordinaire, il faut d'abord pouvoir distinguer deux sujets : la transmission extraordinaire à travers une couche métallique plane perforée de trous de dimensions inférieures à la longueur d'onde incidente, et la transmission à travers une couche métallique fine continue. Tandis que la transmission extraordinaire à travers une couche métallique perforée est au centre de l'attention scientifique et des développements, la transmission à travers une couche métallique continue (ondulée) reste un sujet peu exploré. Cela est en partie dû au fait que cette dernière fût comprise et expliquée assez tôt tandis que la seconde fût découverte plus tardivement et suscita une vive émulation quant à la compréhension du phénomène [32]. Nous noterons ici que l'attention s'est portée sur le concept certainement le moins transposable à l'industrie, pour le moment, une couche métallique perforée restant une structure difficile à réaliser à grande échelle (contrôle de l'épaisseur de métal, « perçage » des trous ou des fentes). Au contraire la couche de métal continue présentant une ondulation de surface où une structure apte à coupler des modes de plasmon constitue un objectif atteignable

pour la production en grande voire très grande série et donc une exploitation industrielle, comme cela va être démontré dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

IV.3.1 La transmission extraordinaire à travers une couche métallique perforée

En 1998 l'équipe d'Ebbesen fait une découverte remarquable. Une couche d'argent d'une épaisseur de 200 nm est déposée sur un substrat en quartz, cette couche est ensuite structurée de nano trous au moyen d'une sonde ionique focalisée (FIB, Focused Ion Beam) de dimension variant de 150 nm à 1 μm espacée périodiquement d'un pas variant de 600 nm à 1,8 μm [32].

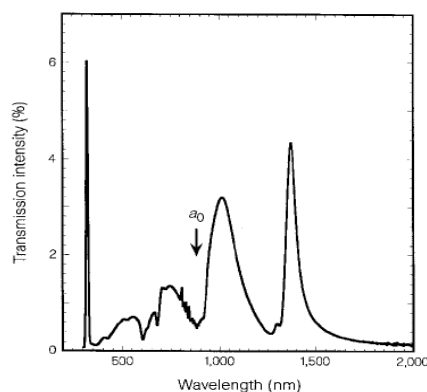


Figure 22 Spectre en transmission à travers une couche d'épaisseur 150 nm d'argent, perforé de trous de 200 nm de diamètre espacés périodiquement de 900 nm. Sur le graphique, a_0 symbolise le pas du réseau. [32]

Sur l'exemple de la Figure 22 on note deux pics de transmission au-delà du pas du réseau ($a_0 = 900 \text{ nm}$). Cela indique le transfert d'une interface métallique à l'autre d'une onde incidente qui est au moins 5 fois inférieure aux dimensions des trous. Si l'on s'en réfère à l'article [33], l'efficacité de transmission est normalement proportionnelle à $(t/\lambda_0)^4$, soit dans notre cas une efficacité de l'ordre de 10^{-3} . Or ici la transmission est de 4 à 5%. Soit un accroissement très important de la transmission vis-à-vis de la théorie. Pour comprendre et expliquer cela, Thomas W. Ebbesen propose le transfert de l'onde incidente via l'excitation d'un plasmon de surface. L'excitation du plasmon est réalisée grâce à la périodicité sub-longueur d'onde des trous. Le plasmon se propage en surface mais aussi sur les parois des trous, en sortie, le plasmon se découple en une onde identique à l'onde excitatrice. Il existe depuis une quantité très importante de publications traitant du sujet. Nous présenterons quelques exemples de structures particulières. Par exemple des équipes se sont posées la question de la transmission

extraordinaire à travers un seul et unique trou [34–36], particulièrement penchons-nous sur cette étude d'un trou entouré d'un réseau circulaire [37]. Dans ce cas le réseau circulaire permet de coupler le plasmon et de le propager jusqu'à la nano perforation ; la publication présente même la dépendance de la transmission extraordinaire en fonction de la profondeur du réseau et révèle une valeur de profondeur optimale ($h = 75\text{nm}$) permettant une transmission extraordinaire maximale (voir Figure 23).

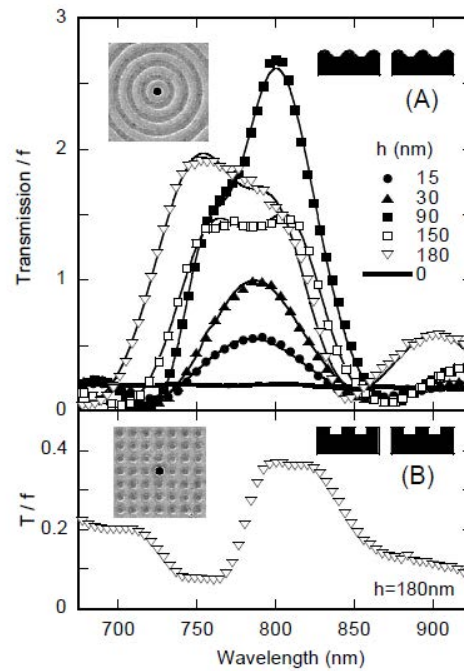


Figure 23 Spectre en transmission en fonction de la longueur d'onde. Sur le graphique (A) le trou perfore un empilement métallique d'argent (30 nm), de nickel (300 nm) et d'argent (100 nm), avec un réseau circulaire structurant la première couche d'argent en une partie de la couche de nickel autour du trou avec : période = 750 nm et profondeur = 75 nm. Sur le graphique (B) l'empilement et le trou sont identiques, la structure avoisinante en surface est un arrangement de creux 2D de profondeur = 180 nm et de période = 750 nm.

Il est intéressant de noter que si la face incidente permet de coupler le plasmon et de transmettre l'onde excitatrice, la face de sortie est aussi à prendre en considération pour le découplage du plasmon en une onde propagative. Dans la publication [38] il présente une surface métallique percée d'un nano trou présentant sur la face de sortie une structuration périodique circulaire autour du nano trou. Tandis que la face d'entrée contrôle la position du pic de transmission maximal, la structuration de la face de sortie contrôle la direction et la divergence angulaire de l'onde transmise. Le résultat est assez surprenant mais le plus

intéressant et difficilement explicable [21] réside dans une nano bande perforant un film d'argent entourée d'un réseau parallèle de bandes, dans ce cas on observe la transmission de deux ondes à deux angles différents.

Enfin on ne peut pas ignorer un simple trou nanométrique perforant une couche métallique de dimension telle qu'un effet de transmission peut être espéré. Dans ce cas le couplage du plasmon est réalisé via les bords du nano trou qui peut être considéré comme un défaut de surface. Or un défaut de surface peut être un moyen de coupler un plasmon [11]. La publication suivante [39] présente l'étude de la transmission d'un nano trou pour différentes épaisseurs de métal, où les auteurs démontrent que pour une épaisseur précise une transmission extraordinaire est mise en jeu et ceci dû à des plasmons de surface localisés aux bords du trou (voir Figure 24).

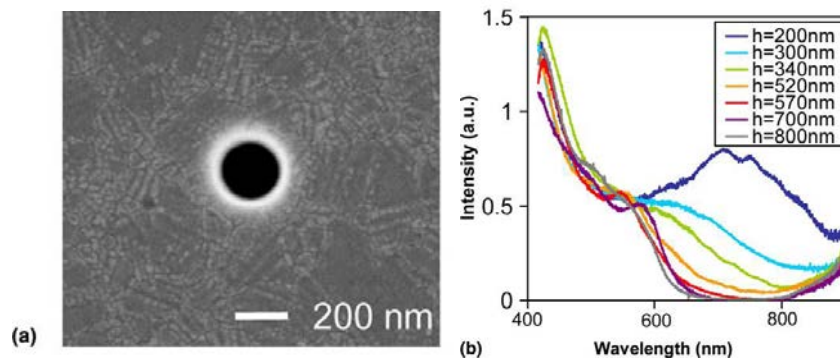


Figure 24 Spectre en transmission à travers un trou de dimension nanométrique perforant une couche d'argent. Sur la figure (a) une image MEB d'une couche d'argent perforée. Sur le graphique (b) les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de métal (h = profondeur du trou = épaisseur de la couche d'argent). [39]

Enfin nous noterons que la transmission extraordinaire à travers des trous est encore à l'étude. En effet, en considérant un trou perforant un métal modélisé comme un conducteur parfait on exclut une excitation des plasmons de surface localisés, or la publication [40] démontre qu'une transmission extraordinaire se produit sous une régime résonant excluant une résonance plasmonique.

IV.3.2 La transmission extraordinaire à travers une couche métallique continue

Nous rentrons ici dans une partie qui sera discutée et détaillée dans la suite de la thèse; cette transmission extraordinaire étant un des sujets qui sera traité. On notera que cette transmission extraordinaire à travers une couche fine métallique, le plus souvent ondulée, est un vecteur du Long Range Mode. Ce mode qui a la particularité de se propager à l'interface diélectrique – métal-diélectrique avec la majorité de son champ électrique dans le diélectrique et une annulation du champ électrique au centre du métal. Jusqu'ici nous avons pu voir que ce mode associé à ces faibles pertes était un candidat naturel et idéal à la propagation pour un guide d'onde plasmonique [23] [14]. La relaxation du plasmon Long Range après propagation pourra alors avoir lieu de chaque côté du film métallique, créant une transmission comme une réflexion plasmonique. Enfin une gestion habile des interfaces limitera la relaxation à une interface, le LRPM transmettra alors la quasi-totalité de l'onde excitatrice. L'engouement pour cette transmission est moins important. Il est vrai que la théorie en est parfaitement comprise, on notera tout de même les articles suivants comme autant de référence [22,24,25,41]. Enfin un article assez novateur dans le domaine qui propose un réseau dissymétrique comme base à la propagation du LRPM [42]; le réseau est identique sur chaque interface mais avec un déphasage. Il démontre par ce biais un intérêt non négligeable et qui peut être comparé à une transmission extraordinaire à travers une couche métallique perforée. Une analogie est souvent faite avec la réflexion résonante dans un diélectrique [43,44]. Dans les deux cas l'onde incidente excite un mode (de plasmon pour la transmission résonante et un mode de guide d'onde pour la réflexion résonante) à travers la condition de synchronisme entre le vecteur d'onde du mode et celui de l'onde incidente (pour une polarisation donnée). L'accumulation de l'énergie du mode guidé (dans le métal ou le diélectrique) va permettre d'interférer constructivement (ou destructivement) avec l'onde incidente et conduire à une transmission (voir Figure 25) ou une réflexion résonante (voir Figure 26).

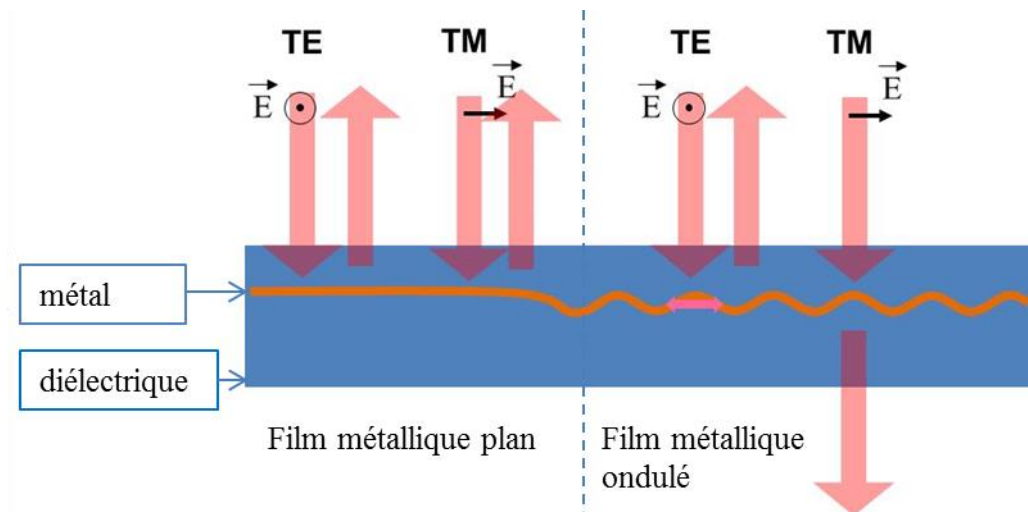


Figure 25 Schéma de la transmission résonante à travers une couche métallique. Sur la figure à gauche une couche de métal non ondulée, à droite une couche de métal ondulée.

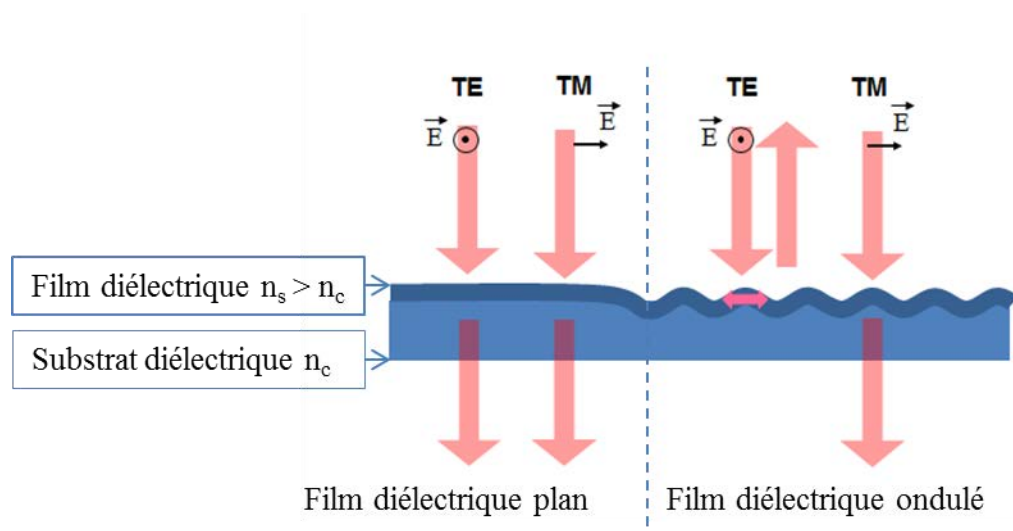


Figure 26 Schéma de la réflexion résonante sur une couche diélectrique. Sur la figure à gauche une couche de diélectrique non ondulée, à droite une couche de diélectrique ondulée.

CHAPITRE 2

Transmission plasmonique résonante appliqué à un composant de sécurité optique

V Introduction Chapitre 2 transmission plasmonique résonante appliqué à un composant de sécurité optique

Le domaine de la sécurité de document rassemble un nombre important d'acteurs tels que les papetiers, imprimeurs, ou fournisseurs de films holographiques. L'assemblage des techniques issues des différents domaines permet d'optimiser la sécurité d'un document pour le rendre le plus complexe à contrefaire. Chaque corps de métier apportant alors une plus-value technologique au document final. La fonction qui nous préoccupera tout au long de ce chapitre est la protection des données d'identification ou la sécurisation d'un document par un ou des effet(s) optique(s). La majeure partie du temps les effets optiques proviennent d'une structuration d'un film holographique plastique appliqué sur le document à sécuriser [45]. Ces effets optiques par leur complexité structurelle appliqués à un document permettent de se prémunir d'un contrefacteur. En effet celui-ci se doit alors de copier au mieux l'effet visible qui présente généralement des clés technologiques difficilement atteignables. Pour la majorité de ces éléments optiques, ils sont destinés à être observés en réflexion via des effets diffractifs sur l'ensemble des ordres ou des effets interférentiels de couches minces. Depuis quelques années des clés technologiques ont été déverrouillées pour l'incorporation de fenêtres transparentes sur des documents habituellement opaques [46]. Que ce soit dans des cartes en polycarbonate, dans du papier fiduciaire ou des billets polymères, la transmission est devenue un nouvel espace de création optique pour le domaine de la sécurité de document, jusqu'ici alors inexistant. De multiples applications ont vu le jour mettant en œuvre des effets diffractifs, ou l'utilisation d'outils pour décoder un message en transmission. Cependant la majeure partie de ces applications restait pour le moment difficilement observable, ou nécessitant des compétences ou outils spécifiques. Nous présentons ici ce que nous pensons être un concept optique améliorant sensiblement les produits disponibles sur le marché car simple à observer pour un observateur averti, mais difficile à contrefaire.

Nous nous basons ici sur les travaux du Laboratoire Hubert Curien ainsi que des travaux antérieurs mettant en œuvre une couche métallique de faible épaisseur structurée par un réseau sub-longueur d'onde permettant le couplage d'une onde incidente à un mode plasmonique. Ce couplage spécifique donne lieu alors à une transmission de l'onde couplée pour la polarisation TM et à une réflexion du reste du spectre [22,41]. La transmission résonante à travers une couche métallique continue est moins connue et suscite moins

d'intérêt que la transmission à travers une couche métallique épaisse perforée de nano trous ou nano bandes [32,47,48]. Cependant en termes d'applications industrielles, et d'autant plus dans un procédé de réplique de masse, elle semble bien mieux applicable et transférable. Tout l'enjeu de ce chapitre est donc de démontrer le transfert industriel et les adaptations nécessaires d'un concept et échantillon de laboratoire à un procédé de réplique de masse, dans la perspective d'un produit industriel.

VI Transmission plasmonique à travers une couche métallique continue

VI.1 Long Range Plasmon Mode : un mode plasmonique à faible perte

Comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre I, il existe différents modes plasmoniques. Celui qui retiendra ici notre attention est le Long Range Plasmon Mode (LRPM). Ce mode se propage aux deux interfaces d'une couche métallique / diélectrique et ils présente des pertes par absorption très faibles [23] car le confinement du champ électrique se situe principalement dans le diélectrique. Dans notre cas ces pertes minimales nous permettent de réduire l'impact des pertes de couplage lors de la propagation du LRPM et ainsi de conserver un maximum d'énergie. En effet un design approprié du réseau ainsi que de l'épaisseur de la couche permettent de garantir la transmission de l'onde à travers la couche métallique au détriment de la réflexion [22].

VI.1.1 La transmission résonante par la structuration de surface

VI.1.1.1 Les matériaux

Il existe plusieurs méthodes pour coupler un LRPM qui sont similaires au couplage d'un plasmon de surface. Nous retiendrons ici celle qui permet de coupler le LRPM par la structuration de surface via un réseau sub-longueur d'onde [22].

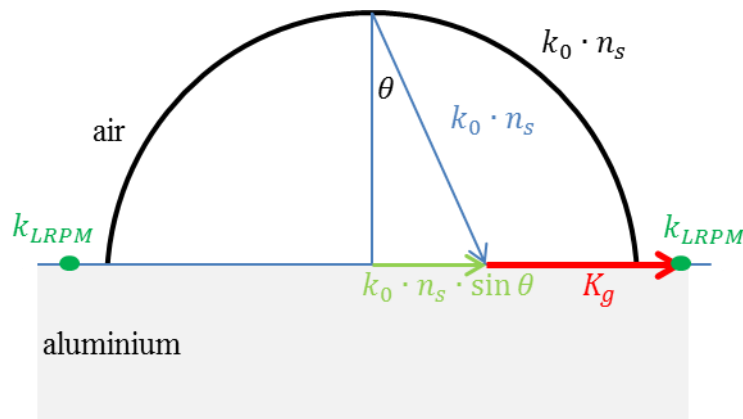


Figure 27 Cercle d'Ewald de l'excitation du LRPM par une onde de polarisation TM en incidence colinéaire.

Si nous supposons un réseau de vecteur K_g , une onde incidente de vecteur d'onde k_0 et un LRPM de vecteur d'onde k_{LRPM} , nous pouvons alors écrire que le couplage entre l'onde incidente et le LRPM est tel que :

$$k_{LRPM} = k_0 \cdot n_s \cdot \sin \theta \pm K_g \quad (24)$$

Avec n_s l'indice du diélectrique et θ l'angle d'incidence de l'onde incidente de vecteur d'onde k_0 (voir *Figure 27* pour la représentation du couplage via un cercle d'Ewald). Nous notons ici aucune différence avec un couplage standard d'un plasmon de surface si ce n'est que l'indice effectif du LRPM, pour une épaisseur de métal faible, peut être décrit par [22] :

$$n_e = n_s + \frac{1}{2n_s} \left(\frac{k_0(n_s^2 - \varepsilon_m)wn_s^2}{2\varepsilon_m} \right)^2 \quad (25)$$

Avec ε_m la permittivité du métal, et indice effectif prend nécessairement en compte l'épaisseur de métal w constituant l'interface diélectrique-métal-diélectrique pour un système où les milieux diélectriques sont identiques. Par exemple, pour une épaisseur de 40 nm d'argent, l'indice effectif du LRPM est plus faible que celle d'un plasmon de surface. Cela nous indique que le confinement du champ électrique pour un LRPM à cette épaisseur est encore plus sensiblement proche du matériau diélectrique comparativement à un plasmon de surface (voir *Figure 28*) [23].

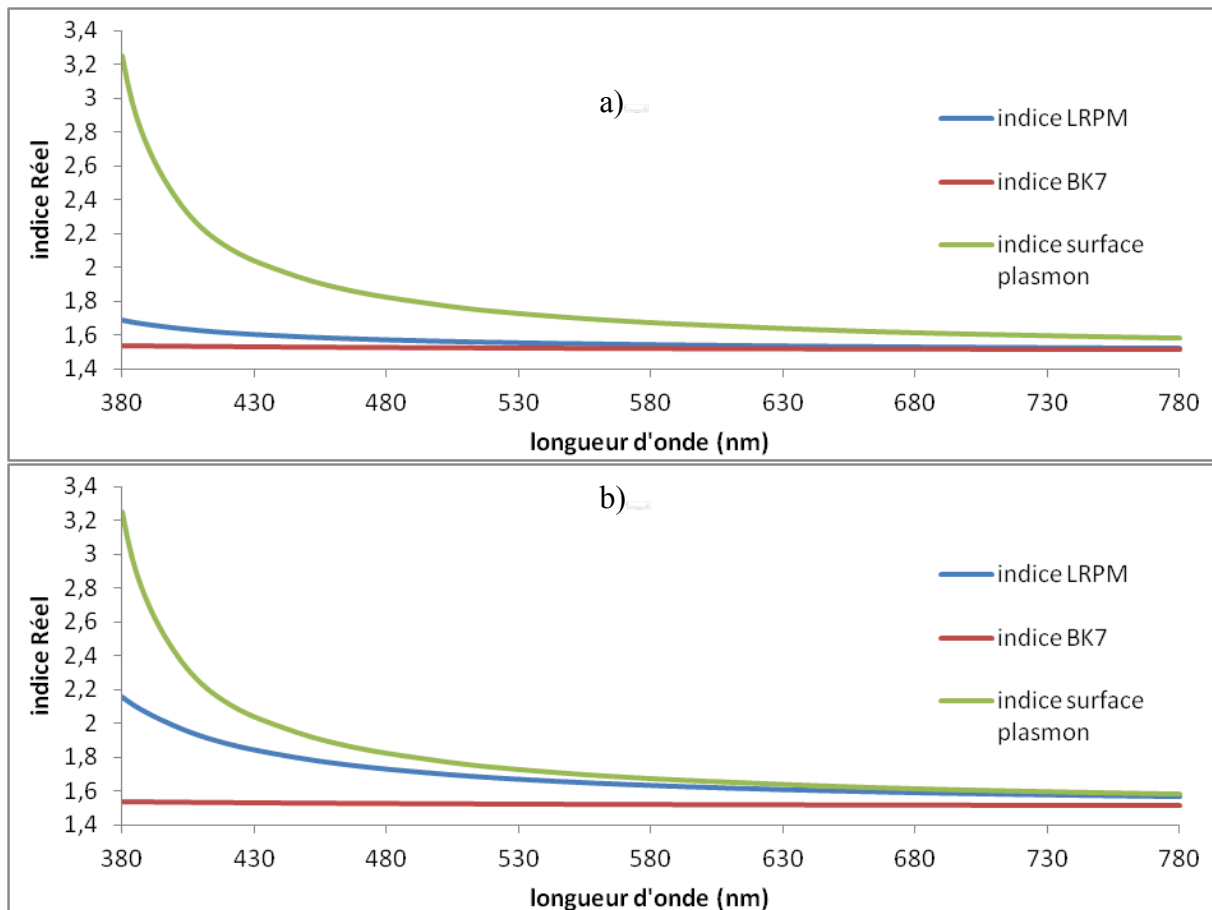


Figure 28 Sur les deux graphes, indices réels du BK7 en rouge, d'un plasmon de surface à une interface semi-infinie BK7-Ag en vert et du LRPM aux interfaces BK7-Ag=20nm (graphe a) Ag=40nm (graphe b)-BK7 en bleu.

Comme nous pouvons le voir sur les graphes ci-dessus, l'épaisseur du métal joue un rôle essentiel dans l'indice effectif du LRPM et donc sur ces pertes. Plus la couche métallique est épaisse plus le confinement du LRPM se situe dans le métal. Pour l'argent nous estimons qu'au-delà de 40nm les pertes par absorption et l'indice effectif sont très proches d'un plasmon de surface standard. Nous présentons sur la Figure 29 les mêmes courbes pour deux autres métaux standards très utilisés dans la plasmonique, nous en déduisons de même que l'épaisseur limite pour propager un LRPM dans le visible à ces deux interfaces est de 24 nm pour l'aluminium et de 50 nm pour l'or.

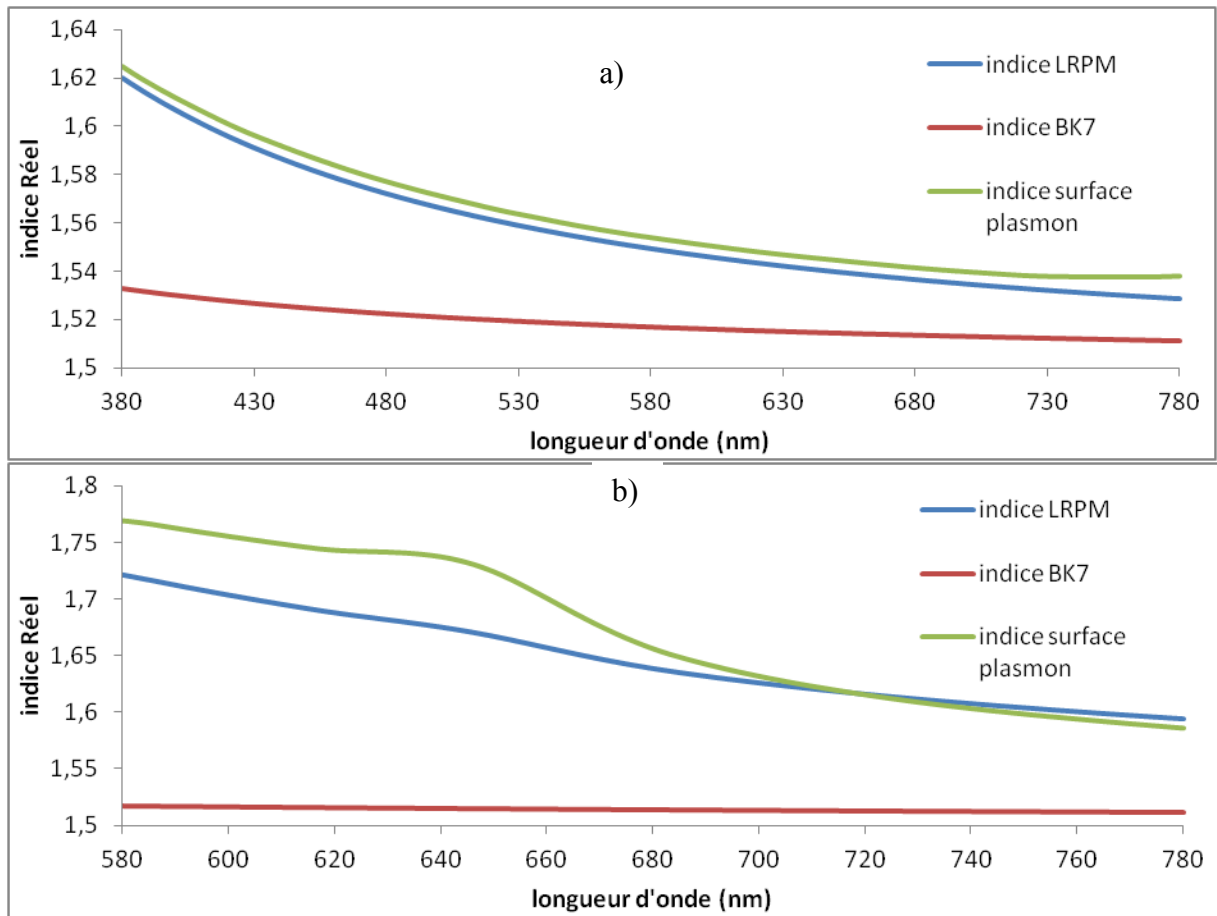


Figure 29 Sur le graphe a, indices réels du BK7 en rouge, d'un plasmon de surface à une interface semi-infinie BK7-Al en vert et du LRPM aux interfaces BK7-Al=24nm-BK7 en bleu. Sur le graphe b, indices réels du BK7 en rouge, d'un plasmon de surface à une interface semi-infinie BK7-Au en vert et du LRPM aux interfaces BK7-Au=50nm-BK7 en bleu.

Nous notons donc assez logiquement que l'épaisseur du métal joue un rôle primordial dans la propagation du LRPM par sa contribution aux pertes absorbatives.

VI.1.1.2 Le réseau

Le réseau joue un rôle nécessaire de « coupleur » entre l'onde incidente et le LRPM comme décrit dans le chapitre I. Pour un couplage d'ordre 1 dans le visible (380 nm à 780 nm) si on s'en reporte à l'équation (24) le réseau doit avoir un pas compris entre 200 nm et 500 nm avec n_s , ϵ_m et w donnés pour une interface Air/métal. Le métal pouvant être de l'or, de l'argent ou de l'aluminium. Ceci nous place alors dans les réseaux dits sub longueur d'onde. Outre le pas du réseau, il s'avère que la profondeur du réseau joue un double rôle crucial : le premier est de permettre de maximiser ou minimiser le champ électrique du LRPM (maximisation de

l'intensité de l'ordre -1 diffracté), le second est d'influer sur la propagation du LRPM. Cependant ces deux points ont des effets opposés pour une transmission maximale. En effet si on maximise l'ordre -1 (l'ordre de couplage du LRPM) par une profondeur de réseau plus importante, on diminue alors la propagation du LRPM. Tout l'enjeu consiste alors à définir une profondeur optimale permettant un équilibre entre les pertes par absorption liées à la propagation du LRPM et les pertes par diffusion liées au réseau lui-même (il en est de même pour un plasmon de surface, où le meilleur couplage est obtenu quand les pertes absorptives sont égales aux pertes par diffusion [11]).

VI.2 Application au document de sécurité et prototype

VI.2.1 Incidence colinéaire et conique

Si on se reporte à l'équation (1), nous ne décrivons que le couplage du LRPM pour une incidence très particulière : l'incidence colinéaire. Or, nous voulons ici prendre en compte le couplage pour n'importe quel angle d'incidence, afin de généraliser l'équation (1) puis d'en déduire le couplage pour une incidence purement conique.

Supposons l'incidence dans le plan (x,y) sous un angle θ et dans le plan (y,z) sous un angle Φ d'une onde de vecteur d'onde $k_0 = 2\pi/\lambda$ dans un milieu d'indice n_s sur une interface métallique d'indice complexe $n_m = n'_m + in''_m$ structurée par un réseau de vecteur réseau $K_g = 2\pi/\Lambda$ et M l'ordre de diffraction. On peut écrire le couplage de l'onde incidente avec le vecteur d'onde du LRPM k_{LRPM} comme (voir Figure 30):

$$k_{LRPM} = \sqrt{(k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\Phi))^2 + (k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\Phi) + M \cdot K_g)^2} \quad (26)$$

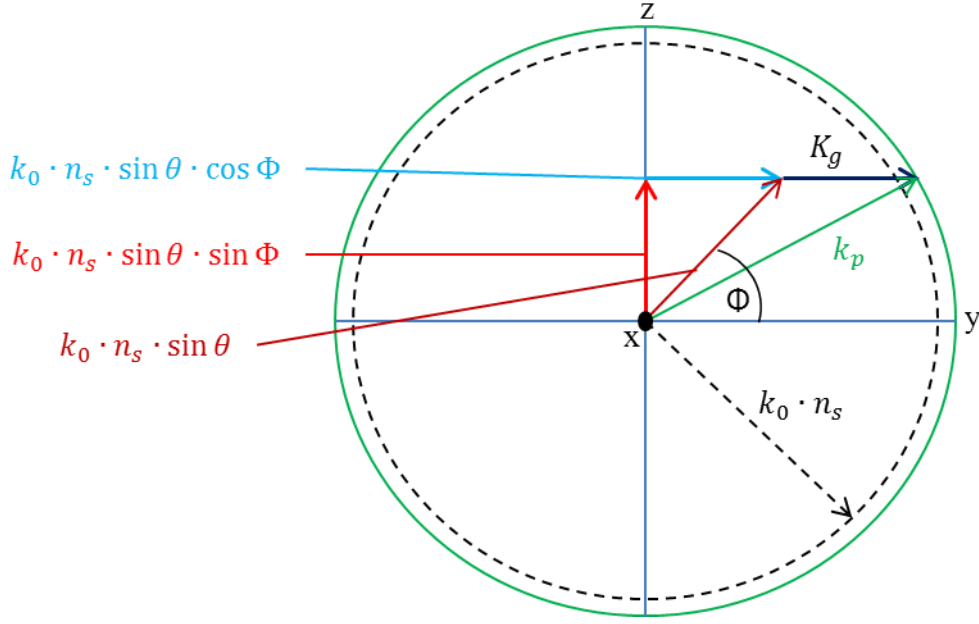


Figure 30 Cercle d'Ewald (projection) pour un couplage du LRPM pour une incidence quelconque.

Si maintenant nous choisissons l'incidence purement colinéaire $\Phi = 0^\circ$ et l'incidence purement conique $\Phi = 90^\circ$ (voir Figure 31) nous obtenons un couple d'équation présentant des conditions de couplage très différentes :

Incidence colinéaire

incidence conique

$$k_{LRPM} = k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta) + M \cdot K_g \quad (27)$$

$$k_{LRPM} = \sqrt{((k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta))^2 + M \cdot K_g^2)} \quad (28)$$

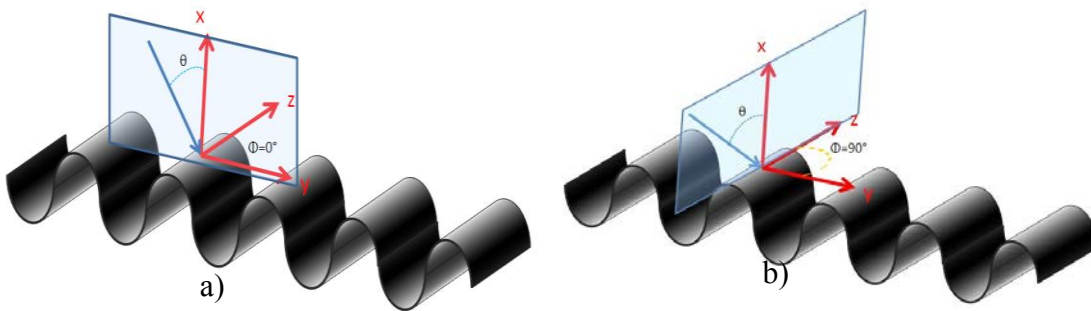


Figure 31 Représentation de l'incidence colinéaire sur le schéma a)) et de l'incidence conique sur le schéma b).

Pour bien comprendre la particularité de ces deux incidences dans l'application que nous voyons, nous présenterons ci-dessous des simulations de la transmission résonante sur le spectre du visible en fonction de l'angle d'incidence θ et ce pour les deux conditions de couplage.

Nous choisissons pour la simulation un réseau sinusoïdal de pas $\Lambda = 370$ nm, de profondeur $p = 70$ nm structurant une couche d'argent de 40 nm d'épaisseur encapsulée aux interfaces par des couches de polystyrène (le polystyrène ayant un indice proche du matériau diélectrique du composant visé). Nous appliquons une variation de l'angle d'incidence θ de -20° à 20° pour une incidence colinéaire et pour une incidence conique ; nous observons (Figure 32), la transmission pour la polarisation TM sur le spectre du visible (380nm à 780nm).

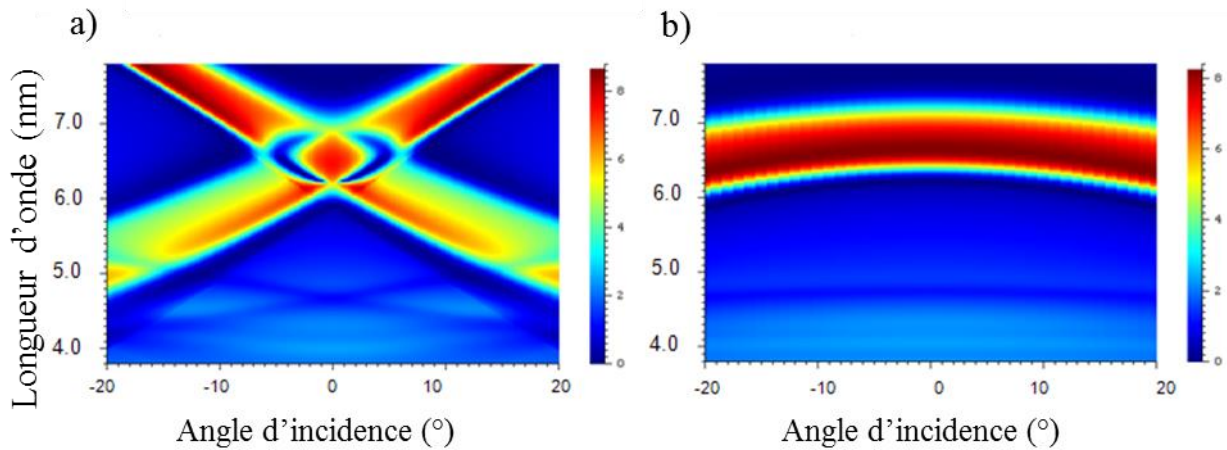


Figure 32 Spectres de la transmission résonante pour une incidence colinéaire et conique en fonction de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde. Graphe a) incidence colinéaire, graphe b) incidence conique. Le pourcentage de transmission est représenté par l'échelle de couleur de bleu (0% de transmission) à rouge foncé (100% de transmission).

Il apparait assez nettement que le comportement du composant en transmission est fortement différent suivant l'incidence conique ou colinéaire (voir Figure 32 et les graphes a) et b)). Afin de rendre plus visible cette différence et cette dépendance de la transmission (sur le déplacement des pics en transmission) selon l'incidence, nous représentons sur la Figure 33 la transmission pour les paramètres identiques de la Figure 32 mais cette fois pour deux angles d'incidence : $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 10^\circ$. Il apparait alors de manière évidente que nous pouvons clairement dégager un comportement de variation rapide du spectre en transmission (graphe a) de la Figure 33) et un comportement inverse de variation lente du spectre en transmission (graphe b) de la Figure 33) en fonction de l'angle d'incidence θ [49]. Sur le graphe a) on constate une variation rapide (ou une forte dépendance de la position du pic selon l'angle d'incidence) de la transmission entre une incidence à 0° et une incidence à 10° . Les deux pics que nous observons pour l'incidence à 10° correspondent à l'excitation du LRPM avec l'ordre 1 (pour le pic de plus faible longueur d'onde) et l'ordre -1 (pour le pic de plus grande

longueur d'onde). En revanche sur le graphique b) on note une variation lente de la transmission entre une incidence à 0° et une incidence à 10° . De plus un seul pic est ici présent car le couplage d'ordre 1 et -1 est identique, en cause la puissance carrée de l'ordre de diffraction M dans l'équation (5).

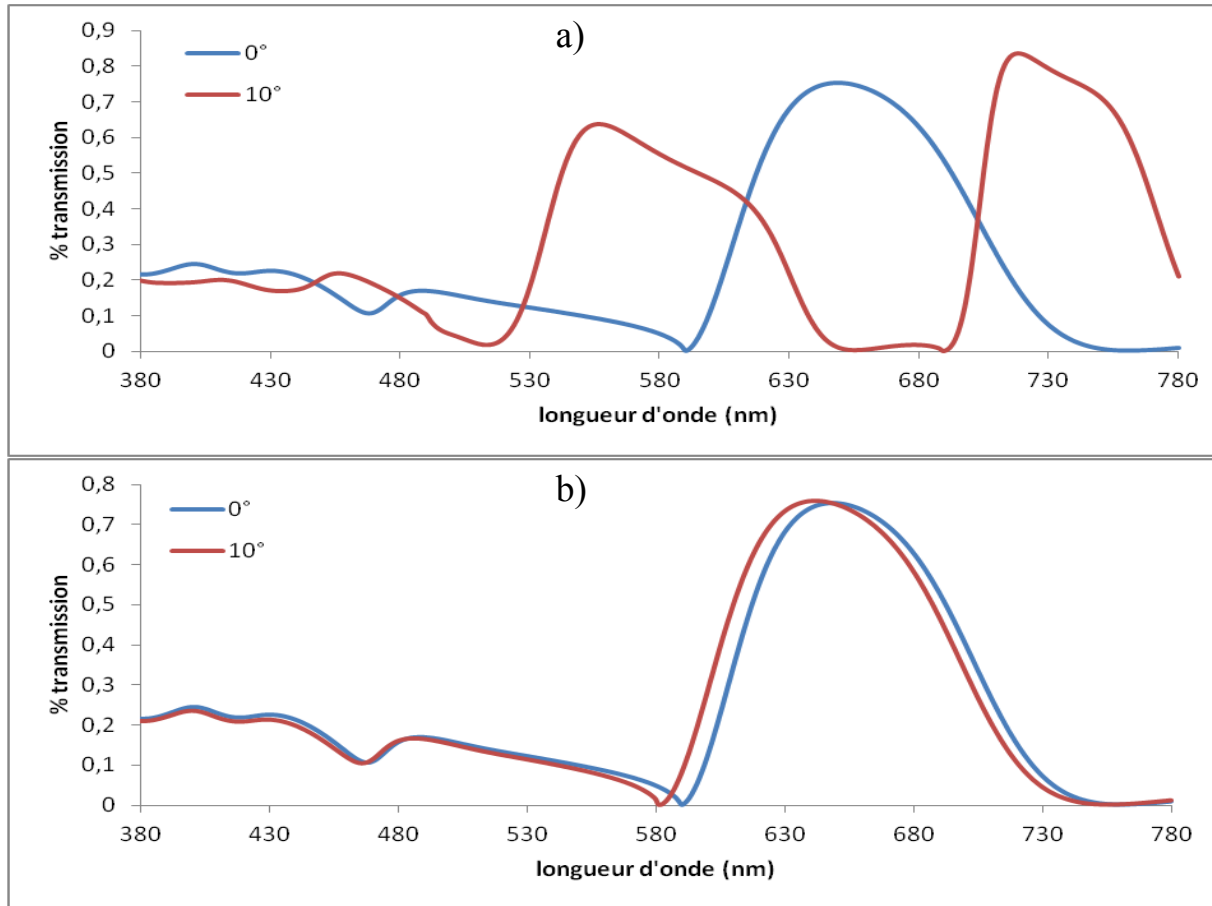


Figure 33 Spectres de la transmission résonante pour une incidence colinéaire et conique sur le spectre du visible (380 nm à 780 nm). Graphe a) incidence colinéaire, graphe b) incidence conique.

Il est intéressant de noter qu'un même réseau présente deux comportements totalement différents en fonction de deux incidences azimutalement opposées. Ces deux incidences peuvent être simplement obtenues par une rotation du réseau dans le plan pour basculer de l'une à l'autre. Cette simplicité du geste couplée à l'observation de deux comportements opposés permet de faciliter l'authentification du composant. C'est cet effet visuel qui peut être coloré (si on travaille dans des longueurs d'onde du visible) qui est astucieusement utilisé pour le développement d'un composant de sécurité travaillant en transmission.

VI.2.2 Ergonomie du contrôle : Vecteurs réseaux perpendiculaires

Malheureusement, il est difficile pour un observateur même averti de pouvoir identifier un changement de comportement transmissif en passant à deux positions successives (il faut dans notre cas changer l'azimut et changer l'angle d'incidence). Afin de rendre cette distinction de comportement évidente nous utilisons un principe depuis longtemps ancré dans la société Hologram. Industries avec le DID® : accoler deux réseaux identiques mais dont les vecteurs réseaux sont perpendiculaires. Le DID® est un composant de sécurité fonctionnant en réflexion comprenant deux réseaux résonants identiques dans deux zones distinctes présentant un angle de 90° entre leurs vecteurs réseaux respectifs (voir Figure 34) avec le premier réseau dans la carte de France et le second dans la Marianne. Cet effet est utilisé dans le passeport français actuel.



Figure 34 Démonstration de l'utilisation d'un composant DID®. Rotation de 90° de l'azimut du composant et des réseaux, permettant ainsi la permutation de couleur entre la carte de la France et la Marianne.

De cette façon, le changement de couleur ou de comportement est mis en évidence simplement. Cette authentification d'un composant de sécurité est tout à fait transposable au composant que nous souhaitons développer en transmission car il possède lui aussi des caractéristiques propres sur deux azimuts.

Si nous considérons un composant transmissif tel que décrit précédemment comportant deux zones distinctes, avec pour chaque zone un réseau identique mais dont les vecteurs réseaux sont à 90° l'un par rapport à l'autre, alors l'observation d'une permutation de couleur et/ou de comportement devient aisément observable. Le couplage d'un LRPM en incidence conique et en incidence colinéaire diffère suffisamment pour présenter un contraste entre les deux zones comme nous l'avons vu précédemment (voir Figure 33). La première fonction de la double zone est de pouvoir effectuer une comparaison rapide entre les deux effets transmissifs, et

donc de créer un contraste important. La deuxième fonction est de fournir une inversion de comportement entre les deux zones par une rotation à 90° du composant. En effet cette rotation dans le plan modifie l'incidence conique à une incidence colinéaire dans une zone et inversement dans l'autre zone.

Sur la Figure 35 nous présentons un élément de transmission plasmonique avec deux zones distinctes telles que décrites précédemment : le fond et la lettre « D ». Le plan d'incidence est représenté en bleu avec l'angle d'incidence θ . Le composant est présenté sous deux conditions d'incidences azimutales : une condition d'incidence initiale, qui est considérée comme colinéaire pour le réseau dans le fond et qui est totalement conique pour le réseau dans la zone de la lettre « D » ; et une autre condition où le composant est tourné à 90° , ce qui inverse les conditions d'incidence pour les deux zones.

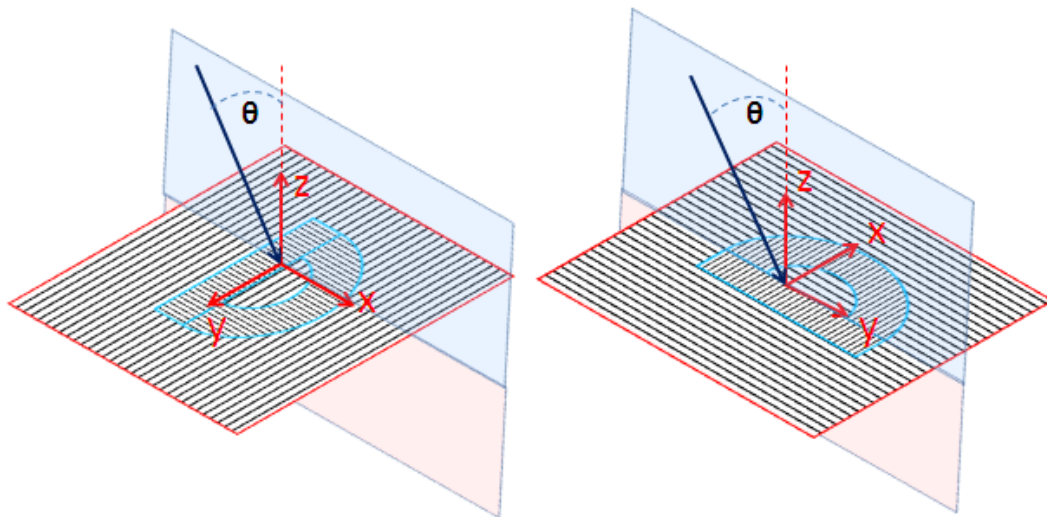


Figure 35 Schéma d'un composant transmissif plasmonique à double zones dans les deux conditions préférentielles. En bleu le plan d'incidence, en rouge le plan de transmission colinéaire au plan d'incidence. A gauche le composant d'une première condition préférentielle azimutale, à droite le même composant où l'azimut a subi une rotation de 90° .

Sur la Figure 36 ci-dessous, nous présentons le composant tel que décrit sur la Figure 35 mais cette fois ci sur le plan (x,y) uniquement. Nous présentons les courbes en transmission pour la polarisation TM [20], pour un réseau sinusoïdal de pas $\Lambda = 370$ nm, de profondeur $p = 70$ nm, d'une couche d'argent de 40 nm d'épaisseur comprise entre deux couches de polystyrène, pour une incidence $\theta = 0^\circ$ et une incidence $\theta = 10^\circ$ et pour un azimut de $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 90^\circ$.

Sur la Figure 36 nous représentons la variation de comportement de chacune des zones par les graphes a, b, c et d. Le graphique a) présente le comportement en transmission du fond pour un azimuth de 0° , et le graphique b), le comportement en transmission du fond pour un azimuth de 90° . La lettre D présente de même une modification, mais qui est inverse, puisque le réseau présente un vecteur réseau à 90° par rapport à celui du fond. On constate alors entre les deux zones une permutation du comportement en transmission.

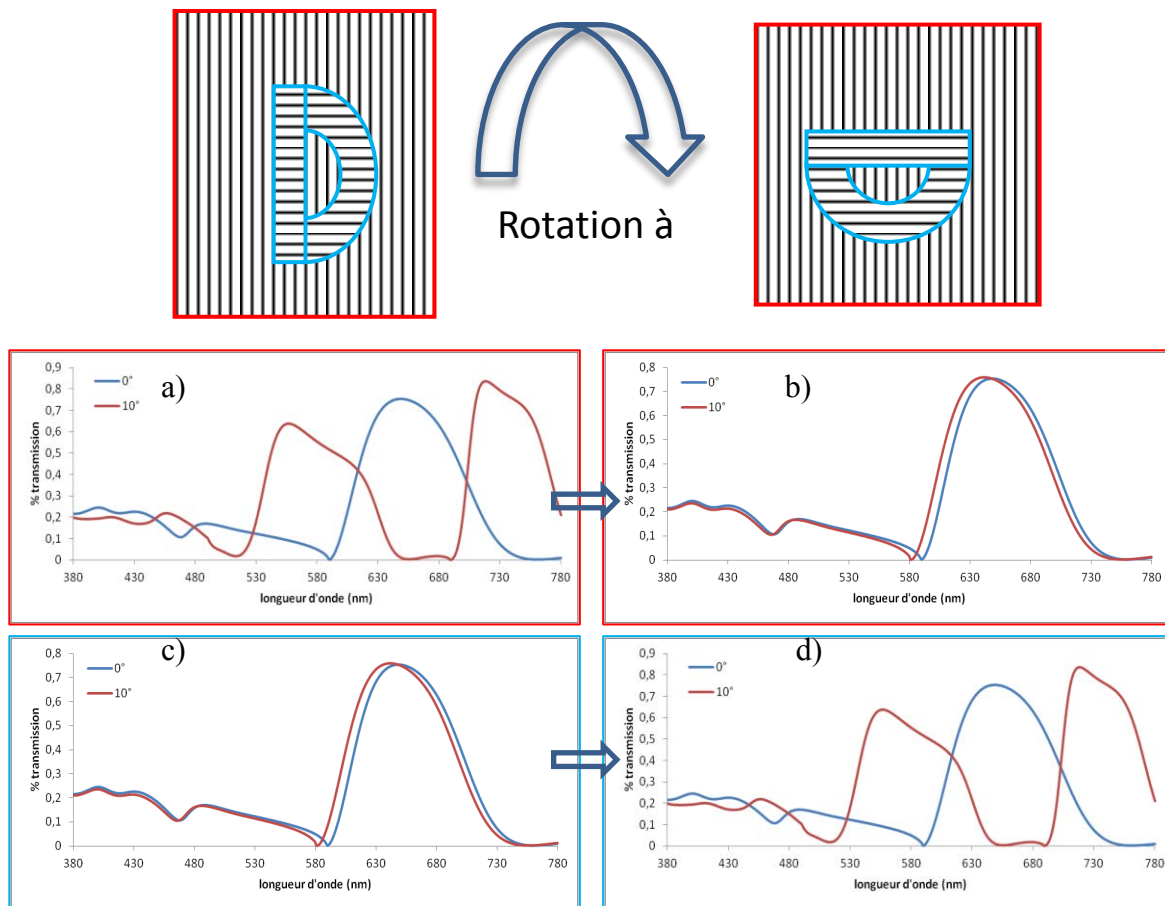


Figure 36 Schéma du composant en rotation azimutale sur un plan (x,y) et les courbes en transmissions associées. Haut de la figure, le composant vu sur le plan (x,y) avant et après rotation azimutale. Les graphiques a) et c) représentent les courbes en transmission respectivement pour le fond et la lettre « D » avant rotation azimutale et pour un angle d'incidence de 0° et 10° . Les graphiques b) et d) représentent les courbes en transmission respectivement pour le fond et la lettre « D » après rotation azimutale de 90° pour un angle d'incidence de 0° et 10° .

VI.3 Réalisation du prototype

Il s'agit ici de démontrer la faisabilité de la fabrication d'un élément de sécurité à transmission plasmonique en utilisant des outils ne mobilisant pas l'ensemble de la production. L'intérêt est double, d'une part savoir si nous sommes capables d'obtenir l'effet avec des outils simplifiés, d'une autre part de déterminer si l'effet visuel obtenu est suffisamment impactant. Par la suite, et dans la partie suivante, nous présenterons le transfert du concept du prototype à une production industrielle presque standard.

VI.3.1 Enregistrement par lithographie interférentielle et transfert du master shim

L'enregistrement de la structure est réalisée sur un banc de lithographie interférentiel utilisant une photoresist S1803 où un interférogramme est exposé pour réaliser un profil sinusoïdal dans la résine [50]. L'interférogramme est réalisé par la division en intensité d'un faisceau LASER $\lambda = 413$ nm puis recombinaison avec un angle θ entre les deux faisceaux permettant d'obtenir un pas de 370 nm. La période de l'interférogramme (franges d'interférence) ainsi créée par l'interférence entre les deux faisceaux est donnée par :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \frac{\theta}{2}} \quad (29)$$

Pour un réseau imprimé dans la résine de période 370 nm, l'angle visé est de $67,8^\circ$. Afin d'atteindre la profondeur de 70 nm plusieurs photoresists sont insolées avec des doses énergétiques différentes. Des analyses AFM (Atomic Force Microscopy) sont réalisées pour garantir la profondeur souhaitée. La résine utilisée se comporte comme une résine positive relativement linéaire lors du développement. Cela permet de réaliser des réseaux de profil sinusoïdaux, proches du profil d'intensité de l'interférogramme.

Une étape de galvanoplastie est nécessaire pour transférer la structure enregistrée sur un couche mince de photoresist à un support en nickel [51]. Elle correspond à une prise d'empreinte et à la réalisation d'un négatif de la structure en résine. Cette étape dite d'électroformage permet de conserver une structure sur un support solide mais aussi de faciliter par la suite la création de copies d'un cliché de Nickel à un autre. Un des clichés en nickel est prélevé pour devenir un élément de structuration des futurs prototypes.

VI.3.2 Création d'une copie

Afin de nous approcher au plus près d'un échantillon final sans pour autant mobiliser la chaîne de production dans son ensemble, nous choisissons de réaliser le prototype sur un support en polycarbonate sur lequel est déposé un vernis réticulable aux rayons UV.

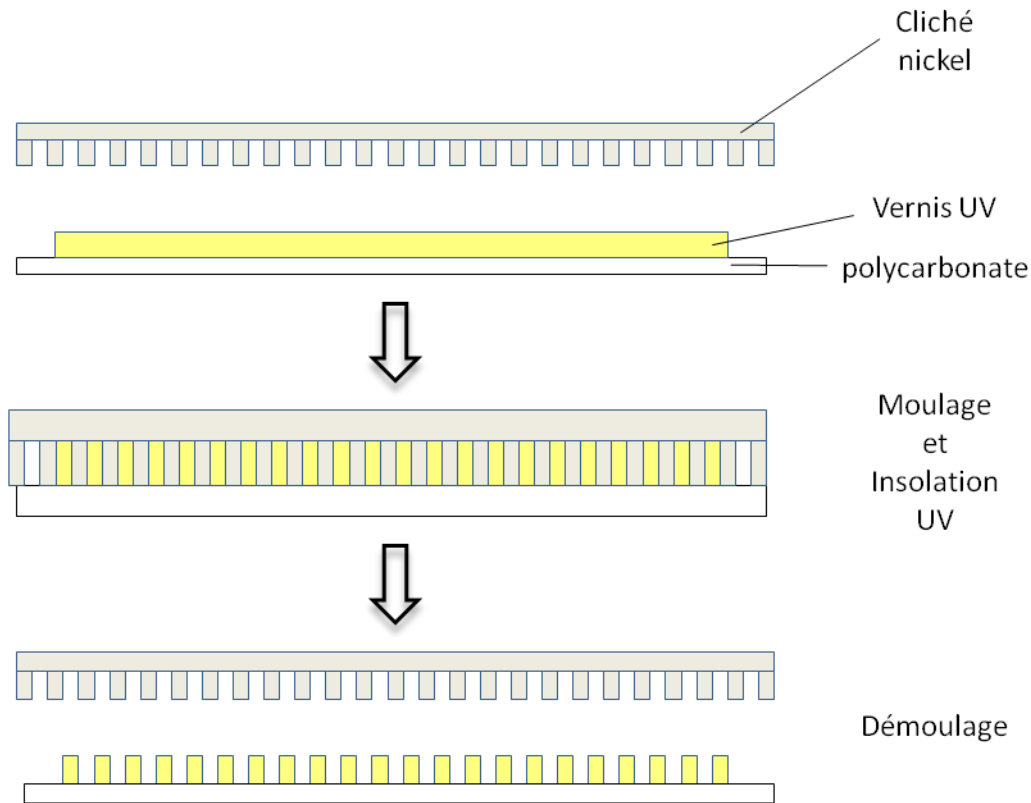


Figure 37 Schéma de principe pour la création d'un prototype via l'utilisation d'un procédé de réticulation UV.

Comme décrit schématiquement sur la Figure 37, le cliché nickel présentant la structure est mis en contact avec le vernis UV transparent disposé sur un polycarbonate également transparent. Une insolation aux rayons UV est réalisée à travers le support en polycarbonate pour durcir le vernis UV. Nous obtenons après démoulage une structure répliquée à l'identique sur un support diélectrique transparent apte à supporter un dépôt de couche mince métallique.

VI.3.3 Dépôt de la couche métallique et encapsulation

Afin d'obtenir un résultat transmissif de qualité nous choisissons de déposer une couche métallique garantissant une transmission dans le visible importante via ses faibles pertes absorbatives : l'argent. Des simulations numériques [52] avec la structure déjà définie (pas =

370 nm, profondeur de 70 nm, encapsulée dans deux couches identiques de polystyrène) nous permettent de viser un dépôt de 40 nm d'épaisseur. Le choix de l'épaisseur correspond à une optimisation pour la polarisation TM de la transmission pour un maximum à $\lambda = 650 \text{ nm}$ et une minimisation de la transmission pour $\lambda = 400 \text{ nm}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$ et $\lambda = 750 \text{ nm}$. En effet, un contraste visuel maximal est atteint si nous réduisons d'autant plus le bruit résiduel que constitue le reste du spectre visible afin d'obtenir un effet de couleur contrasté. Le dépôt est réalisé par évaporation thermique en cloche à vide statique sous une pression contrôlée de $P = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mBar}$, ceci afin de garantir un libre parcours moyen des atomes supérieur à la distance entre le creuset d'évaporation et le porte substrat, limitant ainsi les pollutions de la couche déposée [20]. L'évaporation est réalisée dans un creuset de tungstène par effet Joule, la vitesse d'évaporation est de l'ordre de 15 Å/s , celle-ci nous permet de déposer avec un flux d'évaporation constant. Après cette étape de dépôt de couche mince, nous encapsulons la structure avec le même vernis UV ayant servi à répliquer la structure. Nous disposons alors d'un produit fini.

VI.3.4 Résultats

Nous présentons ici l'ensemble des résultats obtenus après avoir suivi la démarche présentée précédemment.



Figure 38 Mise en situation du composant de sécurité plasmonique transmissif. A gauche le composant présentant une rotation dite haut/bas. Au centre, le composant en incidence nulle. A droite le composant avec une rotation dite droite/gauche. L'éclairage est une source lumineuse blanche incohérente.

Sur la Figure 38, on visualise une mise en situation d'un élément tel que décrit précédemment avec une démetallisation stylisée traversante de l'élément plasmonique. La carte blanche présente un fenêtrage permettant l'observation en transmission du composant. L'éclairage (à l'arrière du composant) est une source diffuse en transmission d'un spectre blanc incohérent.

Sur la photo centrale, l'élément est observé en transmission avec une incidence $\theta \approx 0^\circ$ ce qui a pour conséquence une transmission colorée identique dans les deux zones et une couleur rouge est transmise dans les deux zones. En effet dans ce cas et quel que soit l'azimut, l'équation (26) devient $k_{LRPM} = n \cdot K_g$. Si on applique une incidence $\theta \neq 0^\circ$, la dépendance à l'azimut est alors présente et nous pouvons différencier aisément la coloration en transmission entre les deux zones. Ainsi sur la photo de gauche et de droite nous modifions les conditions d'incidence de chaque zone sans pour autant modifier l'angle d'incidence $\theta \approx 20^\circ$. Pour la lettre « D », le fond qui est en incidence purement conique sur la photo de gauche correspond sur la photo de droite à une incidence purement colinéaire, et inversement. La permutation de couleur est alors saisissante et effective pour un composant en transmission.

A noter que nous présentons ici des photos sans filtre en polarisation et que nous travaillons avec une source non-polarisée. Nous couplons alors moins efficacement le LRPM, mais nous rendons le composant aisément identifiable par toutes personnes averties sans la nécessité d'employer un outil de contrôle. Il faut alors considérer que la transmission est au moins divisé par deux par rapport à la modélisation, mais cet effet reste néanmoins observable.

Nous réalisons des mesures spectrales de la transmission en incidence conique et colinéaire pour $\theta = 0^\circ$ et pour $\theta = 10^\circ$ en polarisation TM sur l'échantillon tel que présenté sur la Figure 38 dans la zone du fond (voir Figure 39).

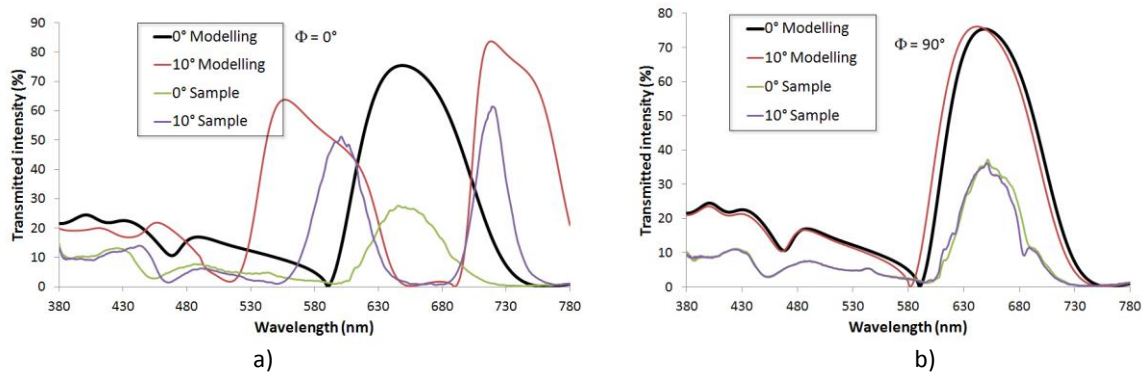


Figure 39 Courbes spectrales en transmission simulées et mesurées pour une incidence colinéaire et conique. En a) les courbes en incidence colinéaire pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 10^\circ$. En b) les courbes spectrales en incidence conique pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 10^\circ$.

Bien que la position des pics est inchangée entre simulation et mesures expérimentales, nous notons une différence importante entre les niveaux de transmission des courbes théoriques et les spectres mesurés sur les échantillons.

Une de nos hypothèses repose sur la granulosité de la couche d'argent résultant d'un dépôt à trop basse énergie ainsi que d'une rupture dans la couche métallique liée à des tensions aux interfaces diélectrique-métal [53,54]. Cette granulosité favorise les pertes par diffusion lors de la propagation du LRPM et engendre des pertes sur la transmission [22,55]. Pour évaluer ces pertes nous avons réalisé une analyse MEB (Microscopie Electronique à Balayage) sur les échantillons présentés ci-dessus (Figure 38) avant rebouchage pour imager la couche d'argent en surface.

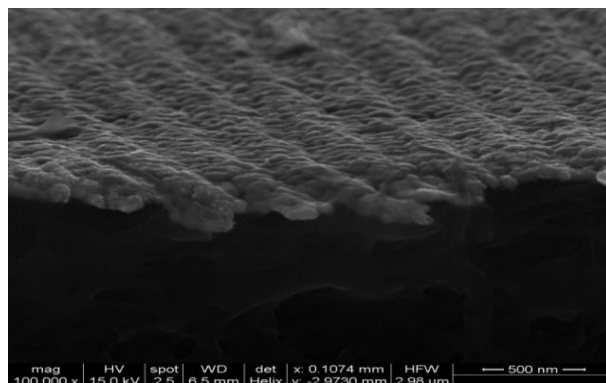


Figure 40 Image réalisée au MEB (Microscope électronique à balayage) de la structure plasmonique avant encapsulation.

On note clairement sur la Figure 40 la présence de cette granulosité ce qui nous permet de confirmer notre hypothèse. La résolution de cette problématique pourra être envisagée sur un système de dépôt de couche mince où l'énergie appliquée sera plus importante permettant alors de garantir une couche continue (minimisation des ruptures de la continuité de la couche, amoindrissement de la granulosité).

Cette technique ne peut pas être mise en œuvre en phase de prototypage. La phase d'industrialisation implique l'utilisation d'une chambre à vide proposant une évaporation par effet Joule de type « flash », Ce type d'évaporation sur le dépôt de métal est susceptible d'améliorer la structure de la couche.

VII Transfert industriel

VII.1 De la photoresist aux répliques nickels

Nous avons déjà décrit précédemment la méthode utilisée pour réaliser la matrice sur photoresist originale dans le paragraphe VI.3.1 Enregistrement par lithographie interférentielle et transfert du master shim. Nous choisissons ici de modifier le pas du réseau à $\Lambda = 390$ nm. En effet, nous voulons nous positionner dans la même gamme de couleurs que

celle des échantillons correspondants aux prototypes précédents. Or le métal que nous utiliserons sera de l'aluminium. L'aluminium ayant une permittivité plus élevée que l'argent dans le rouge et l'infrarouge, le pic en transmission est alors décalé vers les faibles longueurs d'onde. Pour « rattraper » ce décalage nous adaptons le pas du réseau. L'optimisation de la structure est obtenue par une maximisation de la réflexion sur un pic de $\lambda = 636nm$ et une minimisation de la transmission pour $\lambda = 400nm$, $\lambda = 550nm$ et $\lambda = 750nm$. Pour la réalisation du cliché en nickel, Il n'y a ici aucune différence avec la technique décrite dans le paragraphe précédent. Par la suite, la production de masse nous fait diverger très fortement du prototypage.

VII.2 De l'original à la matrice d'hologramme

La création de l'hologramme original (il est communément admis dans le domaine de la sécurité de document d'appeler hologramme un élément présentant des effets optiques tels que diffractifs, interférentiels, etc..) se réalise par lithographie interférentielle telle que décrite précédemment.

A noter que l'ajout d'élément diffractif standard complexifie la réalisation de l'enregistrement. L'hologramme sur photoresist est ensuite placé dans une chambre à vide dans laquelle on dépose une couche de 40 nm d'argent. Cette couche conductrice épouse l'ensemble du profil enregistré et permet de plonger ensuite l'échantillon dans un bain galvanique pour faire croître une couche de Nickel. De l'ordre d'un millimètre d'épaisseur pour la rigidité mécanique, cette couche est une réplique négative de la photoresist que nous nommons : Mastershim. Celui-ci est à la base d'une arborescence de réplication qui verra par la suite la création de multiples clichés nickel. En passivant la surface du mastershim, la croissance d'une nouvelle couche de nickel est possible, qui deviendra alors une empreinte du mastershim [51]. Une de ces répliques est alors prélevée pour être montée sur une presse thermique sur laquelle un emplacement est spécifiquement adapté au positionnement d'un cliché en nickel. Une plaque en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) de grande dimension est positionnée sous la presse, par application successive contre la plaque du cliché à haute pression et une température de l'ordre de 130°C, on thermoforme le PMMA avec l'empreinte du cliché. La répétition de cette étape permet de créer une matrice de l'hologramme unitaire. Cette étape est appelée recombining et s'inspire du nano-imprint [56]. La plaque en PMMA ainsi obtenue est traitée chimiquement afin de déposer un film d'argent conducteur, permettant ainsi la croissance par galvanoplastie d'une couche de nickel suffisamment épaisse

(de l'ordre du millimètre) pour supporter des étapes ultérieures de création de répliques en nickel. En effet, et comme avec les répliques sur le Mastershim, une passivation de la surface de la copie nickel de la plaque en PMMA permet la croissance de « négatifs ». Ces clichés d'une épaisseur de l'ordre d'une centaine de microns sont suffisamment souples pour être positionnés sur des cylindres d'estampage, qui représente l'étape de réplification de masse.

VII.3 La réplification de masse

La réplification de masse est un procédé que l'on peut aisément apparenter à de l'imprimerie, si ce n'est qu'au lieu d'une impression, nous répliquons en masse des structures optiques. Le cliché souple en nickel issu des étapes galvanoplastiques de la plaque de PMMA est monté sur un cylindre, ledit cylindre pouvant monter en température et positionné en appui sur un autre cylindre afin d'exercer une pression sur un film plastique enduit d'un vernis thermoformable. Le vernis thermoformable en contact avec le cylindre monté du cliché nickel portera en sortie l'empreinte négative du cliché.

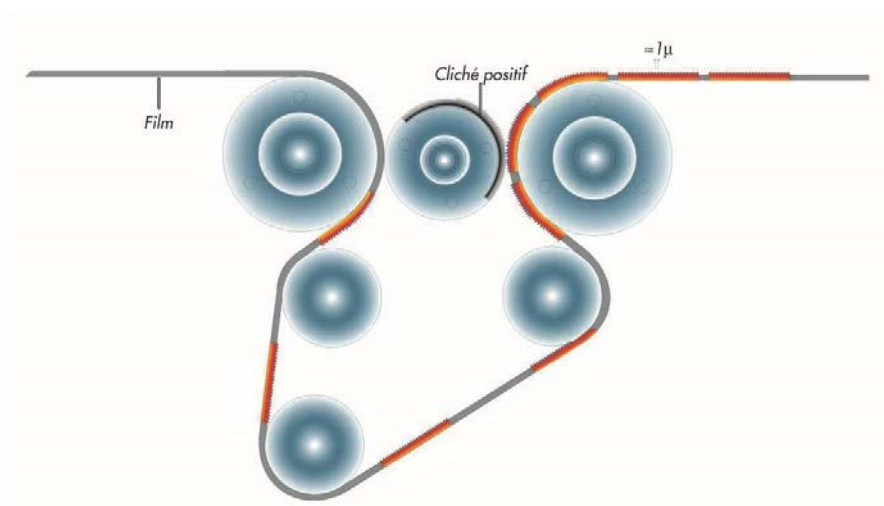


Figure 41 Schéma de principe d'une réplification de structure sur film en procédé roll to roll.

Sur la Figure 41 nous présentons un procédé de réplification en roll to roll dit « *double bump* ». C'est le système le plus communément utilisé ; il consiste à monter un cliché nickel présentant la structure optique sur la moitié d'un cylindre. Le film est en contact de part et d'autre du cylindre via des contre-cylindres. De cette façon la réplification de la structure s'effectue par moitié sur un contre cylindre et est finalisée via l'autre. Cette méthode est celle permettant de réduire au minimum l'écart qui peut exister à la jonction du cliché nickel comportant la structure optique. Par ce procédé il devient alors réalisable de répliquer en masse sur du film plastique des structures optiques, de manière continue et très rapidement.

La réplication dans un vernis thermoformable présente une problématique majeure qui est l'usure et l'encrassement du cliché. Cela conduit alors à une perte de la profondeur des réseaux répliqués, et donc logiquement sur le produit fini à une détérioration de l'effet de transmission plasmonique ciblé. Il conviendra alors de déterminer le mètre estampé à partir duquel l'effet plasmonique est trop dégradé. De plus, en connaissant la dégradation de base au début du cycle de réplication de masse, nous pourrions anticiper ces pertes en compensant la profondeur du réseau.

VII.4 Le dépôt de la couche métallique et du vernis de rebouchage

Le dépôt d'aluminium est réalisé par une évaporation thermique dans une enceinte à vide fonctionnant en dynamique. La bobine de film plastique estampée est positionnée en face de la source d'évaporation thermique où un flux continu permet de déposer une épaisseur constante d'aluminium à une vitesse de défilement de 8m/s (voir Figure 42).

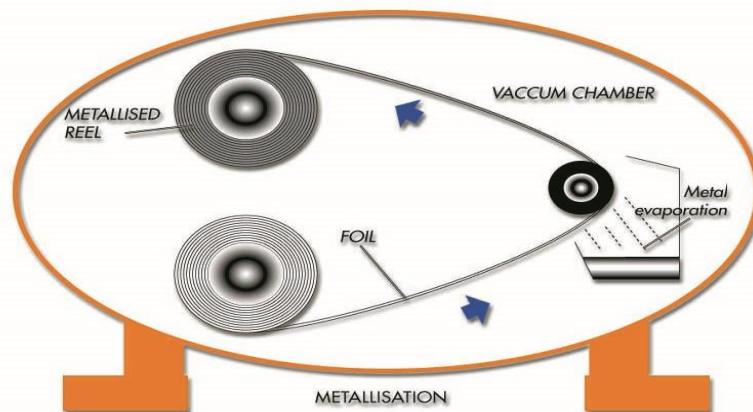


Figure 42 Schéma d'une enceinte à vide de dépôt de couche mince en dynamique.

Par la suite un vernis de rebouchage est appliqué par impression. Le vernis de rebouchage a un indice optique proche du vernis d'estampage afin de garantir une quasi-égalité entre les indices des interfaces diélectrique-métal (voir Figure 43) afin d'obtenir une structure symétrique.

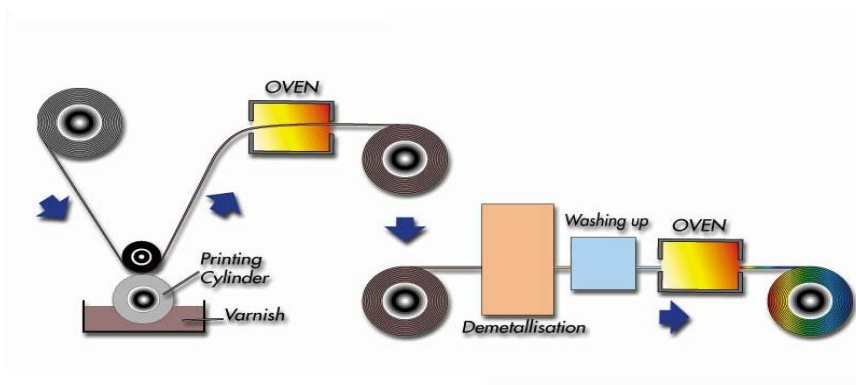


Figure 43 Dépôt de vernis de rebouchage par impression.

VII.5 Tolérancement des paramètres clés : profondeur et épaisseur d'aluminium

VII.5.1 Réplication des structures : la profondeur

Pour évaluer les pertes liées à la réplication de la structure nous intégrons une matrice d'un même réseau enregistré avec différentes puissances LASER. La variation d'énergie influera sur la profondeur du réseau, nous disposerons alors d'une matrice à profondeur variable afin de caractériser les pertes induites dans le cycle de réplication. Après les étapes de galvanoplastie nous répliquons en masse avec un cliché en nickel sur 3000 m de film plastique. Cette distance sans modifier l'outil de réplication est un standard de production à Hologram Industries. L'ensemble des mesures AFM est rassemblé dans le Tableau 4.

	3mmW/cm ² (nm)	% pertes	4mmW/cm ² (nm)	% pertes	5mmW/cm ² (nm)	% pertes	7mmW/cm ² (nm)	% pertes	9mmW/cm ² (nm)	% pertes
photoresist	81	--	86	--	115	--	134	--	152	--
recombining	57	30,0	61	29,2	84	27,1	105	21,7	105	30,9
100m	54	5,2	46	24,9	78	7,4	98	6,6	105	0,3
500m	50	8,3	45	2,0	76	2,5	93	4,6	100	4,7
1000m	49	1,1	45	0,0	76	0,0	93	0,4	95	4,4
1500m	47	4,1	42	6,7	75	1,3	93	0,0	94	1,4
2000m	43	8,1	41	2,4	75	0,0	91	2,2	90	4,4
2500m	43	0,4	41	0,0	74	1,3	91	0,0	85	5,5
3000m	41	5,4	39	4,0	74	0,0	91	0,0	78	8,4

Tableau 4 Profondeurs de réseaux (en nm) et pourcentage de pertes sur une la gamme de réseaux à différentes étapes, en fonction de l'étape précédente.

Pour résumer le tableau nous compilons le pourcentage des pertes critiques à différentes étapes du Tableau 4 dans le Tableau 5.

	3mmW/cm ²	4mmW/cm ²	5mmW/cm ²	7mmW/cm ²	9mmW/cm ²
% dégradation début et fin d'estampage	24,7	14,3	5,1	7,0	25,7
%dégradation recombining photoresist	30,0	29,2	27,1	21,7	30,9
%dégradation recombining- début estampage	5,2	24,9	7,4	6,6	0,3
% dégradation photoresist-fin estampage	50	54,4	35,9	32,0	48,8

Tableau 5 Pourcentages de dégradations entre les étapes clés.

On identifie clairement une perte importante systématique entre l'étape photoresist et recombining. Cette perte est cependant peu problématique car elle n'impacte que le début de la réplication et elle peut tout à fait être anticipée par une compensation de la profondeur avant le recombining. Les pertes les plus problématiques proviennent entre le début et la fin de l'estampage, car cela implique une inhomogénéité de notre réseau entre un temps t_1 et un temps t_2 de production. Il faut ainsi viser un minimum de pertes entre le début et la fin de l'estampage pour homogénéiser l'effet sur une production. Dans notre cas, les réseaux enregistrés avec une insolation de $5000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ et $7000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ présentent une dégradation entre le début et la fin de l'estampage minimale : avec des pourcentages de dégradation respectivement de 5,1% et de 7%.

Enfin, nous choisissons de comparer les écart-types sur ces deux séries de mesures. En effet, même si les pertes sont plus importantes pour l'un des réseaux, un écart-type faible garantie une absence d'accidents qui pourraient perturber la production. L'écart-type de la variation de profondeur des réseaux enregistrés avec une dose de $5000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ et $7000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ sont respectivement 1,38 nm et 2,44 nm. Ces variations sont assez faibles pour envisager la réplication de la structure de manière continue sur 3000 m de film.

Ces variations n'engendrent que peu de variations sur la transmission et donc l'effet visuel (voir Figure 44 et Figure 45), ce qui permet de garantir une homogénéité des composants optiques sur l'ensemble de la production.

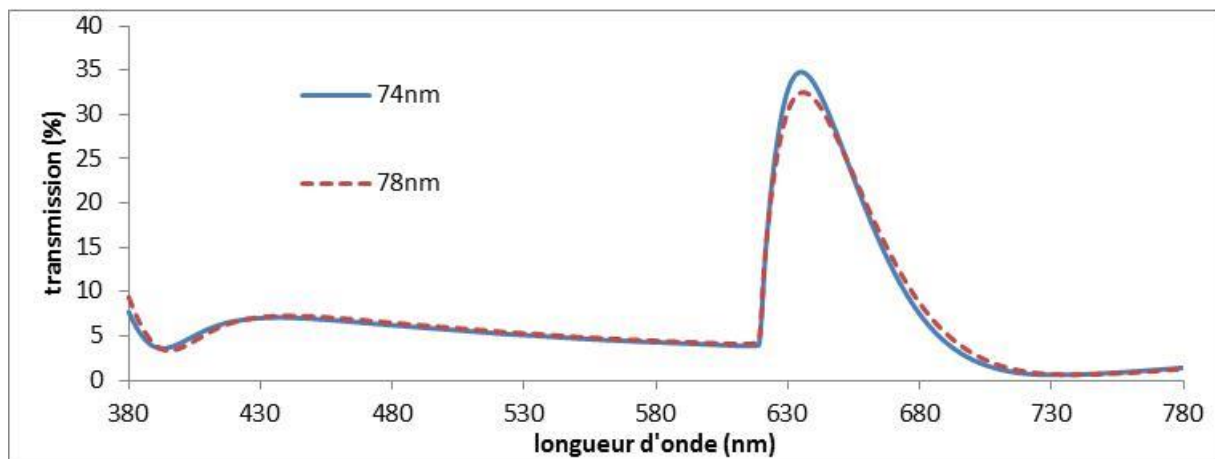


Figure 44 Simulation de la transmission à travers une couche de 23 nm d'aluminium structurée par un réseau de 390 nm de pas encapsulé entre deux couches semi infinies de polystyrène. L'incidence est normale, la polarisation est TM.

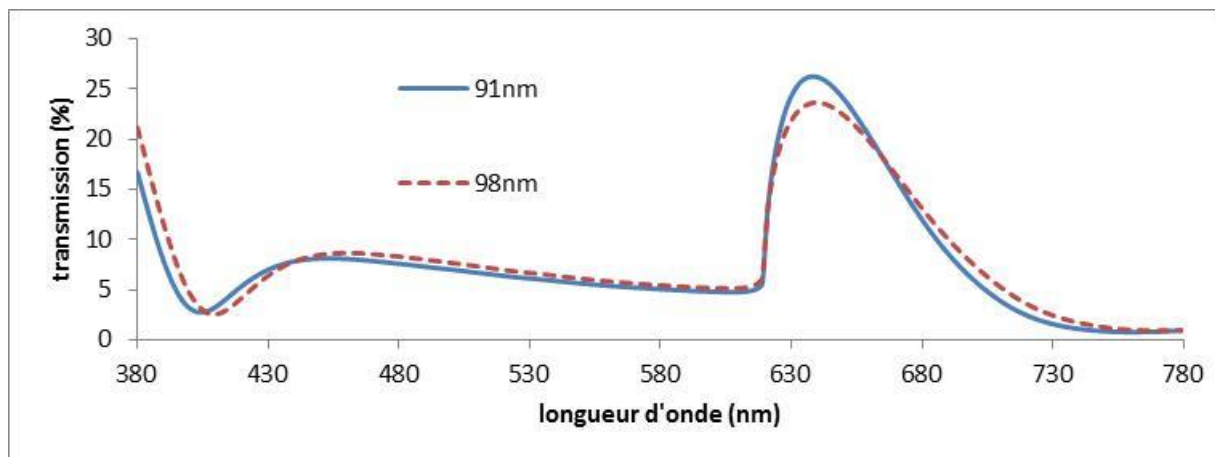


Figure 45 Simulation de la transmission à travers une couche de 23 nm d'aluminium structurée par un réseau de 390 nm de pas encapsulé entre deux couches semi infinies de polystyrène. L'incidence est normale, la polarisation est TM.

Le choix de la structure est ici dictée par l'homogénéité de l'effet plus que par l'optimisation de l'effet. En effet, si nous nous référons à des simulations de profondeurs il apparait qu'une profondeur moindre permet d'obtenir un effet transmissif plus important. Cependant et comme nous pouvons le constater dans le Tableau 4 et le Tableau 5 les réseaux avec des profondeurs plus faibles présentent un taux de dégradation bien plus important que ceux que nous avons sélectionnés. Le risque est alors d'avoir une disparité d'effets importants entre le début et la fin du cycle de production. D'autant plus qu'ici nous avons visé un cycle court de production (3000m linéaire). Si on se projette sur un cycle de production plus classique

(5000m linéaire par exemple) nous prenons un risque important avec des structures qui se dégradent rapidement.

VII.5.2 Le dépôt de couche mince : l'aluminium

Le dépôt d'aluminium sur l'ensemble du film doit être compris entre 18 nm et 23 nm, ceci afin de garantir un effet de transmission de qualité. En dessous de 18 nm, la transmission devient trop importante pour le reste du spectre et nous diminuons le contraste. Au-dessus de 23 nm la couche d'aluminium devient alors trop opaque et ne permet plus l'observation de l'effet de manière aisée (voir Figure 46).

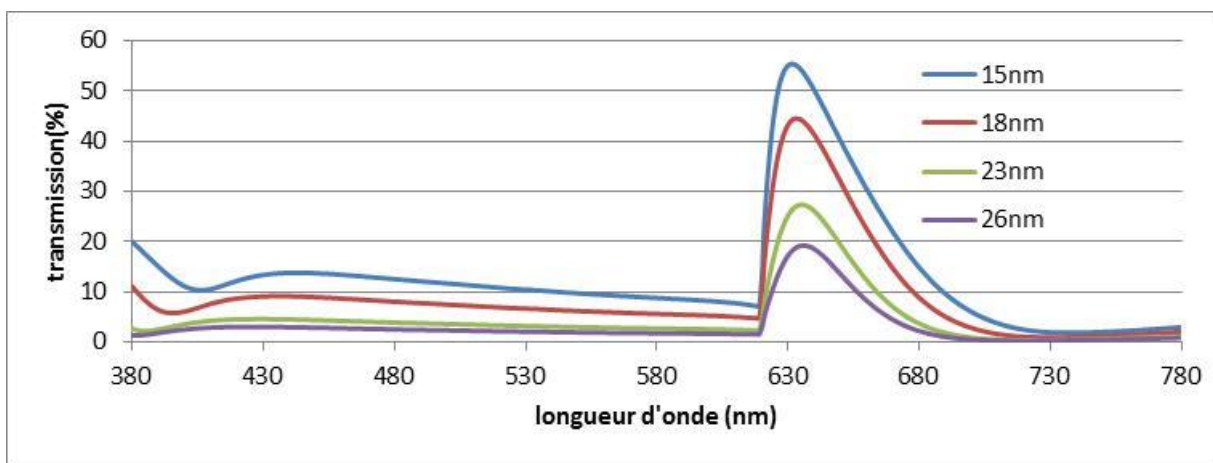


Figure 46 Simulation des transmissions en incidence normale et en polarisation TM pour un réseau de 390nm de pas en aluminium encapsulé dans du polystyrène avec courbe bleu Al=15nm, en courbe rouge Al=18nm, en vert Al=23nm et en violet Al=26nm

Le contrôle (in situ) de l'épaisseur d'aluminium déposé en dynamique peut être réalisé qu'à travers une mesure de densité optique définie par :

$$DO = \log_{10}(I_0/I_n) \quad (30)$$

I_0 est l'intensité de la longueur d'onde ou de la plage de longueurs d'onde avant de traverser le milieu d'indice n , I_n l'intensité de la longueur d'onde ou de la plage de longueurs d'onde après avoir traversé le milieu d'indice n . Dans notre cas nous choisissons d'intégrer sur une plage de longueurs d'onde dans le visible entre 380 nm et 780 nm, la densité optique que nous visons est comprise entre 1,36 et 1,70 ce qui correspond à une épaisseur de 18 nm et 23 nm d'aluminium pour une transmission de 4,6% et 2,1% respectivement. Cependant et comme nous avons pu le voir dans la première partie, le métal que nous déposons et le métal

théorique peuvent présenter des différences d'indices et des différences structurales (grains, ruptures) ce qui peut engendrer des différences significatives sur la transmission à travers la couche continue. Ces valeurs sont donc ici à titres indicatives.

Pour pouvoir caractériser la densité optique que nous devrons par la suite visée nous choisissons de métalliser une bobine comportant les structures décrites précédemment (voir Tableau 4 et Tableau 5). La phase de réplique sera cependant modifiée. En effet, au lieu d'utiliser une seule réplique nickel pour un estampage de 3000 m, nous changerons tous les 1000m la réplique nickel ceci afin de conserver des structures les plus fidèles possibles. De cette manière, l'épaisseur de la couche d'aluminium sera la variable prépondérante dans la variation de l'effet. Le but ici était de réaliser une échelle de dépôt de couches minces en fonction de la densité optique. Des prélèvements ciblés, nous permettront d'évaluer l'effet de transmission plasmonique en fonction des dépôts plus ou moins épais et ainsi fixer une valeur cible et des tolérances autour de celles-ci. Notre choix de ces valeurs s'effectue de manière visuelle, ce qui peut sembler paradoxal aux vues de la technicité déployée que ce soit pour la production du composant ou de l'effet lui-même. Cependant le but final du composant est d'être observé par un contrôleur, l'effet se doit donc d'être visuellement le plus percutant,. Suite à l'observation par un panel d'observateurs nous déterminons que l'effet est jugé convenable pour $DO = 2,1^{+0,1}_{-0,2}$. A noter d'ailleurs que nous sommes loin des valeurs visées de densité optique (pour rappel entre 1,36 et 1,70).

VII.6 Production d'une structure, intégration dans un composant de sécurité, analyse spectrale

Nous avons défini dans les deux précédentes parties la structure à viser en termes de profondeurs de réseaux et d'épaisseurs de métal conduisant aux meilleurs résultats, tout en limitant la dégradation de la structures aux cours des différents process de réplique. La production d'un composant transmissif plasmonique est désormais à notre portée.

Pour un gain de temps, nous choisissons de réutiliser la bobine ayant servie à déterminer la dégradation des structures. Nous commençons donc directement à l'étape de dépôt d'aluminium.

VII.6.1 Dépôt de l'aluminium

Nous réalisons ici un dépôt d'aluminium tel que $DO = 2,1_{-0,2}^{+0,1}$ avec une évaporation thermique dans une enceinte en dynamique (déroulement du film en face du creuset d'évaporation) telle que décrite en Figure 42. Pour vérifier la stabilité du système nous effectuons des mesures de densité optique tous les 500 m de déroulement de la bobine.

métrage(m)	DO
100	1,9
500	1,9
750	1,8
1000	1,8
1500	1,8
1750	1,8
2000	1,9
2250	1,9
2500	2,0
2750	1,9
3000	1,7

Tableau 6 Densité optique en fonction du métrage.

Si on s'en réfère au Tableau 6, nous constatons que nous sommes toujours en limite de la valeur basse de 1,9, sauf pour le métrage de 2500 m. La densité moyenne ainsi que la différence à la valeur maximale et la valeur minimale est de $1,9_{-0,2}^{+0,1}$. Pour des raisons évidentes de coûts nous choisissons de conserver cette production pour réaliser des démonstrateurs (pour présentation interne et mesures spectrales).

Dans un processus classique de production, l'étape suivante consiste à déposer un vernis de rebouchage avec pour fonction : la protection de la couche métallique, l'adhésion sur les substrats, la garantie d'une différence d'indice optique faible entre le support et le vernis. Cependant cette étape d'enduction mobilise des machines dont le coût et la disponibilité ne permettent pas de justifier un essai de R&D. Nous choisissons donc d'enduire par des méthodes de laboratoire (barre de Mayer par exemple) le vernis sur des prélèvements.

VII.6.2 Finalisation du produit

L'intégration de l'élément sera finalisée par un encartage dans une carte à fenêtre. C'est une cible évidente pour l'intégration d'un élément transmissif. En effet le travail des matériaux plastiques a abouti ces dernières années à la création de fenêtres transparentes au sein d'un corps de carte opaque. Cette fenêtre transparente est une opportunité importante pour l'intégration d'un élément transmissif. La méthode traditionnelle de réalisation d'un patch holographique sur une carte consiste à transférer à chaud l'élément sur un support en polycarbonate. Cependant, ce type de procédé par l'application de contraintes fortes sur le film holographique déforme la couche métallique et atténue fortement l'effet de transmission plasmonique. Pour améliorer le transfert de la structure et ne pas diminuer la qualité de l'effet, nous choisissons une méthode novatrice de transfert à froid. La méthode consiste à appliquer un vernis réticulable à l'UV sur le patch à transférer et sur un support en polycarbonate. L'insolation sous rayonnement UV sur le vernis provoque son durcissement et son adhésion sur chacune des faces (polystyrène et aluminium). Cependant la tension de surface entre le vernis UV et l'aluminium est plus forte qu'entre le vernis d'estampage standard et la couche de « release » du film en PET, ainsi lors de la séparation des deux interfaces le patch est transféré sur le support en polycarbonate. La suite du procédé consiste à incorporer le patch dans une alternance de couches en polycarbonate et à appliquer une pression à la température de fusion du polycarbonate ($\approx 150^{\circ}\text{C}$) pour créer un corps de carte comportant la structure. Cette méthode d'incorporation par transfert à froid permet un gain notable de l'effet visuel car elle permet de conserver la forme de la structure. Lors de la finalisation de la carte et de la fusion des différentes couches de polycarbonate, la structure subit encore un stress important susceptible de provoquer des déformations pouvant aboutir à un abaissement de l'effet de transmission. Dans un souci d'amélioration de l'effet et pour le rendre le plus impactant visuellement, nous modifions la résine UV afin que sa température de transition vitreuse (T_g) soit supérieure aux températures appliquées lors de la fusion des couches de polycarbonate. Nous présentons sur la Figure 47 les différents échantillons à titre de comparaison.

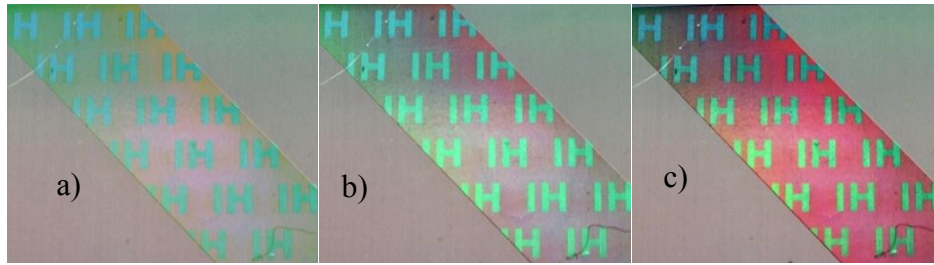


Figure 47 Photos en incidence $\theta = 10^\circ$ sans polarisation en éclairage arrière incohérent. La première image à gauche a) est un encartage avec un vernis standard pour estampage à chaud. La photo centrale b) est un encartage avec un vernis UV standard. La photo de gauche c) est un encartage avec vernis UV à haute Tg.

On constate visuellement le gain de la méthode de transfert à froid avec un vernis à haute Tg. Cette solution est pour le moment utilisée dans un cadre de R&D pour le prototypage des échantillons plasmoniques. Cependant il semble que cela soit peu critique pour un transfert industriel car la formulation du vernis haute Tg influe peu sur la viscosité et les paramètres de réticulation.

VII.6.3 Analyse spectrale

Les trois différentes cartes sont enfin analysées à l'aide d'un spectromètre sur le spectre du visible (380 à 780 nm). Chaque échantillon est analysé avec un angle $\theta = 0^\circ$ et en polarisation TM.

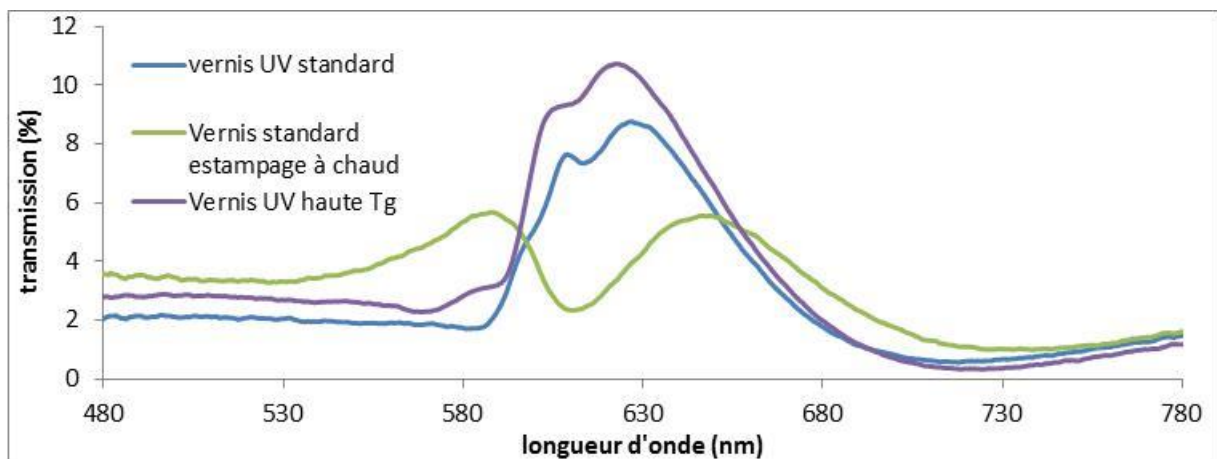


Figure 48 Spectre en transmission pour trois types d'encartage. En vert la transmission pour un encartage standard avec un vernis, en bleu un encartage avec un vernis UV, en violet un encartage avec un vernis UV à haute Tg.

Comme nous pouvons le voir sur les courbes spectrales (Figure 48), on constate un pourcentage de transmission plus important pour les deux échantillons fabriqués avec les vernis UV. On note aussi un gain entre le vernis UV standard et le vernis UV à haute Tg. On confirme ici évidemment les analyses visuelles précédentes quant au gain pour les différents échantillons. Ce qui est notable ici est le double pic inattendu pour un angle de 0° d'incidence. En effet pour une incidence normale une seule excitation plasmonique est possible car l'équation (3) devient alors : $k_p = m.K_g$ soit $\lambda_0 = n_p.\Lambda$, donc un seul pic doit être visible. L'hypothèse que nous formulons est une courbure du patch lors de son insertion dans le corps de carte. En effet et comme nous le décrivons précédemment (Figure 32) une variation faible de l'angle d'incidence abouti à une variation importante du signal transmis et à un décalage de deux pics vers les petites et grandes longueurs d'onde simultanément, ce qui correspond assez fortement à ce que nous observons. Théoriquement nous savons que si nous appliquons une variation de $\theta = 1^\circ$ nous séparons en deux le pic de résonance de l'ordre de 7 nm de part et d'autre. Ainsi en connaissant théoriquement le pic central nous pouvons estimer le rayon de courbure du composant qui est ici de $8,5^\circ$. Cette courbure liée au vernis de dépose à chaud détériore l'effet transmis et contribue à la faible transmission plasmonique du composant. Des actions sur la formulation UV sont des axes de développement majeurs car ils contribuent clairement à l'amélioration de l'effet, ainsi qu'une maîtrise plus importante sur le dépôt d'aluminium en dynamique.

VIII Conclusion Chapitre 2 transmission plasmonique résonante appliqué à un composant de sécurité optique

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes problématiques que nous avons eu à résoudre pour obtenir finalement un échantillon d'un élément transmissif plasmonique incorporé à un composant de sécurité : la structure initiale compensée pour prendre en compte les pertes par réplication, le dépôt de la couche mince dont la qualité est primordiale dans l'effet, l'épaisseur fluctuante en production et enfin l'application d'un vernis de rebouchage garantissant après un procédé d'encartage une transmission colorée maximale et donc une détérioration faible de la structure. Les mesures expérimentales sur la transmission de l'onde incidente TM ont montré une dégradation de la puissance transmise. Les premiers démonstrateurs de l'effet ont atteint 50 % de transmission [57] pour finir à moins de 20% de transmission pour les prototypes industriels. Ce constat met en évidence la forte dépendance des pertes des modes plasmons se propageant dans une couche fine métallique enfouie dans un milieu diélectrique symétrique. Les causes ont été en partie identifiées [55] et concernent la qualité de l'interface métal/diélectrique et la qualité de la couche métallique (en termes de porosité et homogénéité) qui est d'autant dégradée qu'elle est fine. Egalement, nous savons que ces modes et les pertes associées sont fortement dépendants de la structure du réseau concernant son profil (sinus) et sa profondeur. Les process de réplication utilisés pour la fabrication d'un prototype ont tendance à déformer la structure du réseau et par conséquent à s'éloigner de la structure idéale modélisée. Le travail en cours est d'anticiper et de corriger ces déformations pour atteindre la structure optimale en fin de fabrication. Quant au design de l'élément de sécurité en transmission par l'utilisation de vecteurs réseaux perpendiculaires, nous avons su utiliser les acquis d'Hologram Industries sur des structures à l'ordre zéro afin d'offrir une visualisation et un contrôle simple. La simplicité du geste de contrôle ainsi que l'unicité de l'effet lié à la structure a fait l'objet d'un brevet [58], d'une publication [49], de trois communications scientifiques [59–61]. Nous poursuivons activement l'amélioration de l'effet et ceci par la maîtrise toujours plus poussée de nos procédés de dépôt de couches minces et d'enduction mais aussi par l'optimisation de la structure originelle.

Nous avons présenté ici comme produit fini une carte plastique. Cependant nous espérons à l'avenir pouvoir adapter le composant à d'autres applications de sécurité comme les passeports et les billets de banques par exemple. Ces derniers représentent une cible prioritaire d'un point de vue économique, d'autant plus que les billets de banques connaissent des améliorations technologiques qui permettent d'inclure de plus en plus aisément des

composants transmissifs. Par exemple les billets polymères présentent très souvent des fenêtres transmissives qui sont pourvues actuellement de sécurité optiquement variable difficilement contrôlables. L'ajout de notre composant constituera une amélioration à l'authentification du billet liée à une ergonomie du geste aisé et unique. Enfin, et dans le cadre d'une recherche permanente de la génération suivante de l'élément de sécurité optique du futur, nous continuons à développer une gamme d'éléments et de concepts transmissifs basés sur la plasmonique afin de conserver le pas d'avance sur la contrefaçon.

CHAPITRE 3

Bascule énergétique optique à médiation plasmonique

IX Introduction Chapitre 3 Bascule énergétique optique à médiation plasmonique

Dans cette partie nous présenterons un phénomène novateur et non démontré à notre connaissance. Au lieu de faire état d'une absorption plasmonique ou d'une transmission extraordinaire, nous avons mis en évidence une réflexion d'une longueur d'onde avec pour médiateur le plasmon de surface. Cet effet est lié à l'excitation plasmonique sur un ordre de diffraction en présence de deux ordres propagatifs dans le milieu incident : les ordres 0 et -1. Dans cette structure, et dans des configurations angulaires particulières, nous présenterons la redirection de l'énergie couplée au plasmon d'un ordre réémis sur l'autre ordre. Cette singularité permet de faire apparaître, sur un ordre zéro quasiment éteint sur le spectre du visible, un pic diffracté coloré, si tant est que l'onde incidente soit apte à coupler un plasmon. Enfin et dans le cadre des documents de sécurité où nous recherchons toujours à simplifier l'authentification visuelle en limitant l'intervention des instruments de contrôle ; nous présenterons une dernière configuration de réseaux 2D permettant en principe la génération d'un tel phénomène sans la nécessité d'une lumière incidente polarisée.

X Simulation du phénomène de bascule énergétique optique sur un réseau métallique

Nous avons pu voir dans les précédentes parties les deux mécanismes principaux des pertes énergétiques dans la propagation d'un plasmon de surface : les pertes radiatives (dissipation de l'énergie par réémission, diffusion, diffraction, réflexion) et les pertes absorptives (intrinsèque aux matériaux des interfaces). Ces mécanismes sont connus et largement documentés car ils constituent bien souvent l'effet recherché dans certaines applications tels que les détecteurs biologiques : le déplacement du pic d'absorption lié au plasmon de surface permet alors de détecter la variation de l'indice du diélectrique ou du métal de l'interface ; et de pouvoir détecter l'évolution d'un milieu biologique. Dans cette partie en revanche nous présenterons le phénomène permettant de s'affranchir des pertes par dissipation dans le métal et des pertes radiatives, ceci en transférant l'énergie d'un ordre d'espace libre sur un autre ordre d'espace libre avec comme médiateur le plasmon de surface couplé par un autre ordre.

X.1 Absorption plasmonique et bascule énergétique optique

La structure de base de cet effet est un réseau de diffraction métallique qui présentera comme nous le verrons une particularité sur la profondeur et sur la configuration. Tout réseau optique métallique est apte à coupler un plasmon de surface dans le visible pour autant que la partie réelle de la permittivité soit négative. Pour cela, il faut satisfaire l'égalité suivante dans le cas d'un couplage colinéaire (le plan d'incidence contient le vecteur K_g du réseau) [22,62,63]:

$$k_p = k_0 n_s \sin \theta + M \cdot K_g \quad (31)$$

Avec k_p le vecteur d'onde du plasmon, k_0 le vecteur d'onde dans le vide, n_s l'indice du diélectrique, θ l'angle d'incidence, M l'ordre de diffraction, positif ou négatif, et K_g le vecteur réseau. Si l'égalité est satisfaite, peu importe le vecteur réseau, nous aurons alors une résonance plasmonique.

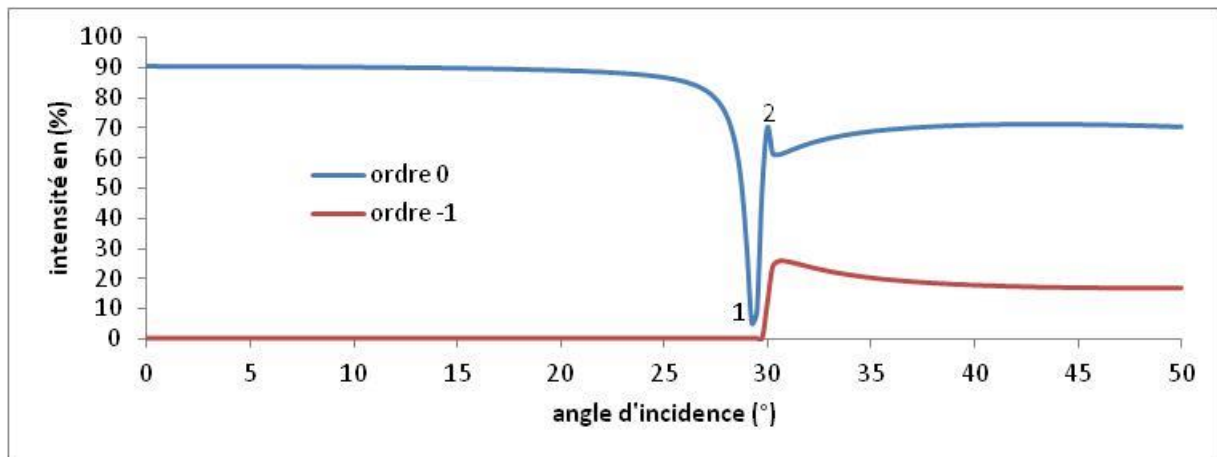


Figure 49 Courbes des ordres diffractés pour un réseau de pas 422 nm, de profondeur 40 nm à une interface Air/Aluminium pour une longueur d'onde $\lambda = 633\text{nm}$ pour un angle d'incidence θ variant de 0° à 50° .

Sur la Figure 49 nous présentons une simulation via le logiciel MC GRATINGS [64] des ordres diffractés émanant d'un réseau sinusoïdal de 422 nm de pas avec une profondeur de 40 nm à une interface Air/Aluminium en fonction de l'angle d'incidence. L'incidence est colinéaire et la polarisation est TM. On note très clairement à un angle proche de 29° une baisse très importante de l'ordre 0 ce qui correspond très clairement à un phénomène d'absorption plasmonique (noté 1 sur la Figure 49), le plasmon étant couplé par l'ordre -1. De même on constate sur la courbe de l'ordre 0 à un angle proche de 30° l'anomalie de Wood (noté 2 sur la Figure 49) [1]. Nous sommes ici en face d'un cas classique d'absorption plasmonique via un réseau de diffraction.

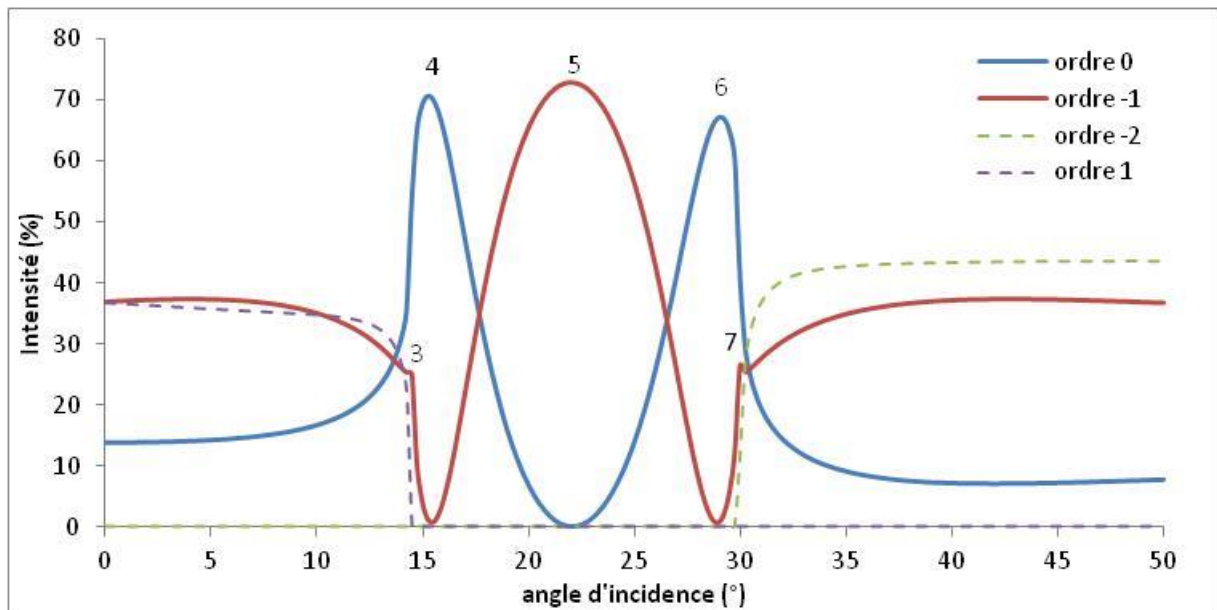


Figure 50 Courbes des ordres diffractés pour un réseau de pas 844 nm, de profondeur 240 nm à une interface Air/Aluminium pour une longueur d'onde $\lambda = 633$ nm pour un angle d'incidence θ variant de 0° à 50° .

Sur la Figure 50 nous présentons une simulation des ordres diffractés et réfléchis mais cette fois ci pour un réseau de 844 nm de pas avec une profondeur de 240 nm à une interface Air/Aluminium en fonction de l'angle d'incidence. L'incidence est colinéaire et la polarisation TM. On note comme précédemment la présence d'anomalie de Wood qui sont ici au nombre de deux. La première (noté 3 sur la Figure 50) est issue de l'extinction de l'ordre 1, la seconde (noté 7 sur la Figure 50) est issue de l'extinction de l'ordre -2. A noter que les deux anomalies de Wood sont portées par l'ordre -1. Enfin nous avons choisi de doubler le pas du réseau entre la Figure 49 et la Figure 50 afin de faire coïncider la résonance plasmonique d'ordre -2 pour le réseau de pas 844 nm et la résonance plasmonique d'ordre -1 pour le réseau de pas 422 nm. Or on note pour la Figure 50 un pic réflectif en lieu et place d'un creux absorptif plasmonique (noté 6 sur la Figure 50). Enfin, le fait de doubler le pas du réseau permet l'existence d'un ordre 1, qui à son tour permet l'existence d'un pic réflectif sur l'ordre 0 à la place d'une absorption plasmonique (noté 4 sur la Figure 50). Sur la Figure 51 nous présentons les cercles d'Ewald pour les annotations de la Figure 50. L'annotation 5 est la seule que nous ne représentons pas car ce n'est uniquement qu'une réflexion standard.

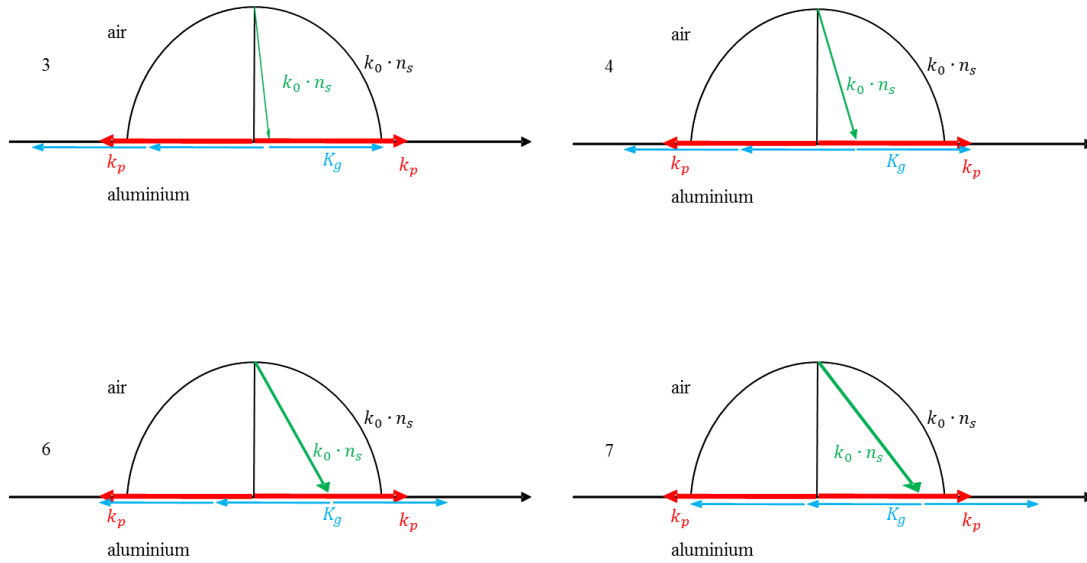


Figure 51 Représentation des cercles d'Ewald pour les différentes annotations de la Figure 50. 3) Cercle d'Ewald pour l'anomalie de Wood d'ordre 1. 4) Cercle d'Ewald pour l'excitation plasmonique d'ordre 1. 6) Cercle d'Ewald pour l'excitation plasmonique d'ordre -2. 7) Cercle d'Ewald pour l'anomalie de Wood d'ordre -2.

Sur la Figure 51 nous présentons les cercles d'Ewald associés aux annotations de la Figure 50 mettant ainsi en évidence les vecteurs impliqués dans le phénomène. Ce phénomène n'est, à notre connaissance, pas décrit dans la littérature scientifique. De manière assez surprenante nous remarquerons qu'il est pourtant assez aisé à obtenir si tant est que certaines conditions soient respectées. Nous présenterons dans les parties suivantes les variables clés permettant l'obtention d'un tel phénomène. Nous insisterons aussi sur la possibilité d'augmenter la taille du pic, ou tout au moins de le démarquer fortement de l'offset au pied du pic.

X.2 Structures, configurations et optimisation de l'effet

Nous consacrerons cette partie à la définition des paramètres essentiels à l'obtention du phénomène de transfert de l'énergie d'un ordre diffractif -1 sur l'ordre 0 et à son optimisation. Il s'avère que le phénomène intervient lors d'une excitation plasmonique d'ordre -2 ou +1 sur un réseau sinusoïdal métallique. Ainsi pour l'obtention du phénomène il convient d'étudier les différents paramètres clés d'une telle excitation, soit :

- L'angle d'incidence et le pas du réseau
- La profondeur du réseau
- Les matériaux de l'interface

X.2.1 Vecteur réseau et angle d'incidence

Nous avons précédemment défini l'équation (1) comme celle définissant la condition de synchronisme (ou d'accord de phase) pour le couplage d'une onde incidente avec un plasmon de surface en incidence colinéaire. Cette équation est une simplification de l'équation suivante qui généralise le couplage pour une incidence quelconque :

$$k_p = \sqrt{(k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\Phi))^2 + (k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\Phi) + M \cdot K_g)^2} \quad (32)$$

En choisissant $\Phi = 0^\circ$ ou $\Phi = 90^\circ$ on simplifie l'équation mais surtout on définit une incidence respectivement colinéaire et strictement conique (Φ est l'angle entre le plan d'incidence et le vecteur K_g du réseau). Par la suite, nous nous intéresserons uniquement à ces deux incidences particulières. Le pas du réseau est fortement corrélé à l'angle d'incidence, ce couple définit l'ordre diffracté et l'angle d'apparition de celui-ci. Nous les avons donc naturellement associés dans cette partie.

X.2.1.1 Incidence colinéaire

Sur la Figure 52 nous présentons une simulation en fonction de la longueur d'onde des ordres diffractés, réfléchis et de l'absorption d'un réseau de 600 nm de pas, de 60 nm de profondeur à une interface Air/argent. L'incidence est colinéaire avec $\theta = 30^\circ$ et l'onde est polarisée en TM. L'incidence permettant ainsi l'existence d'un ordre -2, -1 et 0. On note alors très clairement cet effet de bascule énergétique optique avec une absorption très faible centrée sur une longueur d'onde de 460 nm.

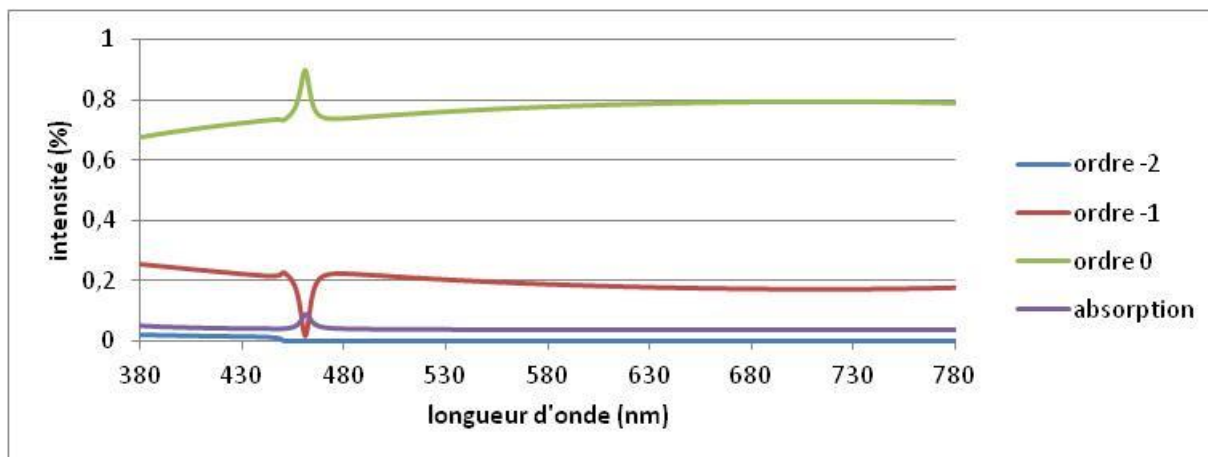


Figure 52 Simulation des ordres diffractés pour un réseau de période 600 nm, de profondeur 60 nm à une interface Air/Argent. L'incidence est colinéaire avec $\theta = 30^\circ$ en polarisation TM sur le spectre du visible.

Si l'on modifie l'incidence en prenant $\theta = 10^\circ$ afin de ne conserver que les ordres -1, 0 et 1 on note clairement l'existence de deux résonances plasmoniques centrées sur une longueur d'onde de 540 nm et de 730 nm donnant lieu à deux phénomènes d'absorption et non de bascule énergétique optique (voir Figure 53). L'existence d'une excitation plasmonique de second ordre étant impossible, la bascule ne peut avoir lieu.

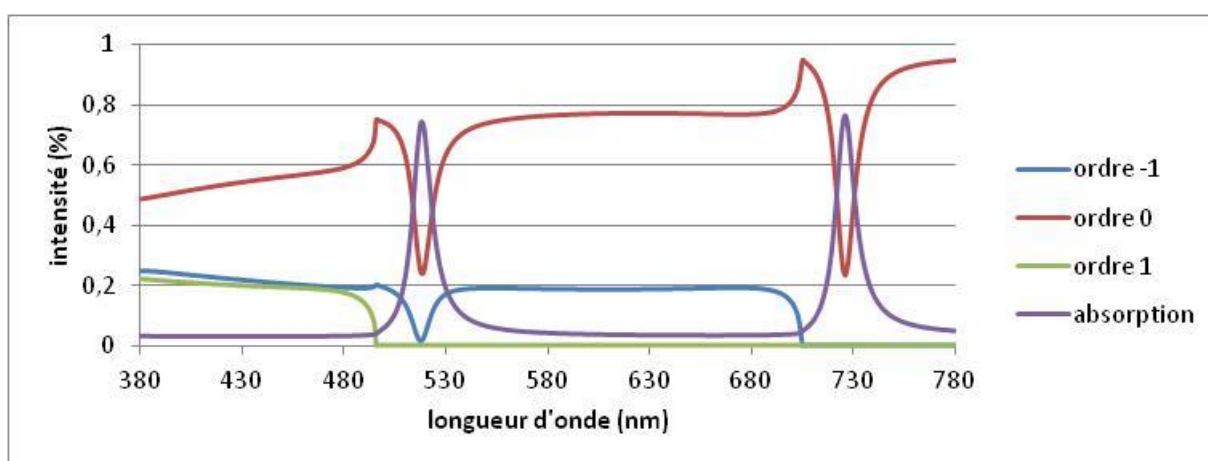


Figure 53 Simulation des ordres diffractés pour un réseau de période 600 nm, de profondeur 60 nm à une interface Air/Argent. L'incidence est colinéaire avec $\theta = 10^\circ$ en polarisation TM sur le spectre du visible.

En revanche, si pour le même angle d'incidence (soit $\theta = 10^\circ$) nous doublons le pas du réseau ($\Lambda = 1200$ nm) ceci afin d'obtenir les ordres diffractifs +2 et -2 ; alors il devient possible de réaliser une bascule énergétique optique via les ordres diffractifs négatifs et via les ordres

diffRACTIFS positifs (voir Figure 54 pour la bascule via les ordres diffRACTIFS négatifs). Sur la Figure 54, on note clairement cette bascule énergétique pour une longueur d'onde proche de 730nm. Le premier pic sur l'ordre 0 situé proche de 530 nm correspond à la bascule énergétique via les ordres diffRACTIFS +1 et +2 que nous n'avons pas présenté pour plus de clarté.

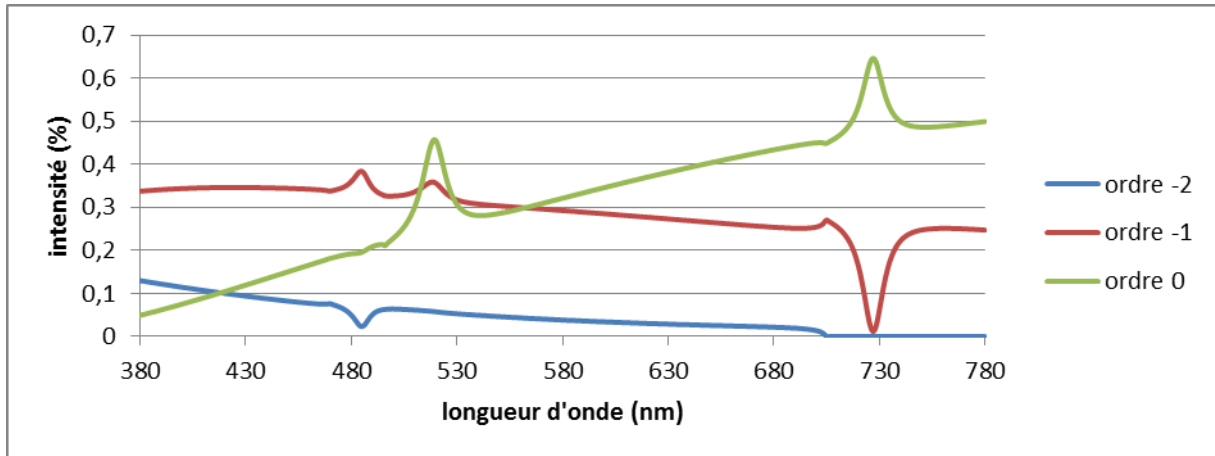


Figure 54 Simulation des ordres diffractés et de l'absorption pour un réseau de période 1200 nm, de profondeur 120 nm à une interface Air/Argent. L'incidence est colinéaire avec $\theta = 10^\circ$ avec une polarisation TM.

Enfin, il est intéressant de noter que nous inversons le comportement sur l'ordre 0 entre les structures de la Figure 53 et de la Figure 54 (voir Figure 55). Effectivement, le fait de doubler le pas du réseau tout en conservant les autres paramètres identiques permet de centrer l'excitation plasmonique d'ordre 2 (réseau de pas 1200 nm) avec une excitation plasmonique d'ordre 1 (réseau de pas 600 nm).

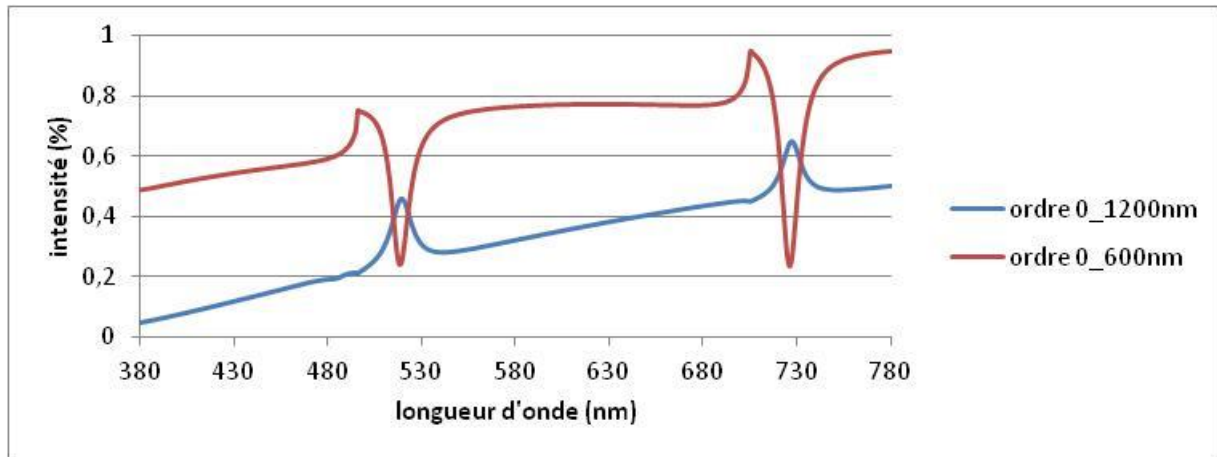


Figure 55 Simulation de la réflexion pour : en rouge un réseau de pas = 600 nm de profondeur 60 nm et en bleu un réseau de 1200 nm de pas pour une profondeur = 120 nm. Les deux réseaux sont à une interface Air/Argent pour une incidence colinéaire $\theta = 10^\circ$ en polarisation TM.

X.2.1.2 Incidence conique

L'excitation d'un plasmon de surface pour une incidence conique est une résolution de l'équation (32) avec $\Phi = 90^\circ$ soit :

$$k_p = \sqrt{(k_0 \cdot n_s \cdot \sin(\theta))^2 + (M \cdot K_g)} \quad (33)$$

Sur la Figure 56 nous présentons une simulation de l'intensité en fonction de la longueur d'onde des ordres diffractés, réfléchis et de l'absorption d'un réseau de pas = 1200 nm, de profondeur = 120 nm à une interface Air/Argent. L'incidence est totalement conique avec $\theta = 30^\circ$ et l'onde est polarisée en TE (le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, le plan d'incidence est perpendiculaire au vecteur réseau). Les conditions d'incidence et le réseau permettant ainsi l'existence des ordres diffractifs -2, -1, +2, +1 et 0.

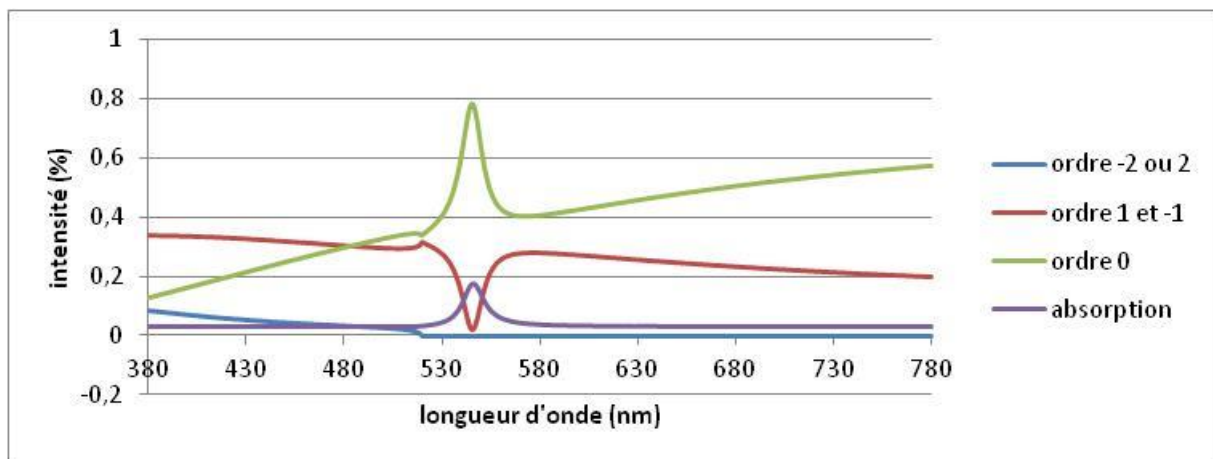


Figure 56 Simulation des ordres diffractés et de l'absorption pour un réseau de pas = 1200 nm, avec une profondeur = 120 nm à une interface Air/Argent. L'incidence est purement conique avec $\theta = 30^\circ$, la polarisation est TE.

Nous observons clairement le phénomène de bascule énergétique optique centrée sur une longueur d'onde de 545 nm (Figure 56). L'excitation d'ordre 2 est réalisée ici via l'ordre négatif et positif pour la même longueur d'onde. L'ordre -2 excite un plasmon de surface, qui prélève l'énergie sur l'ordre -1 et le redistribue sur l'ordre 0. L'ordre +2 excite un plasmon de surface, qui prélève l'énergie sur l'ordre +1 et le redistribue sur l'ordre 0 (voir Figure 57 pour la représentation).

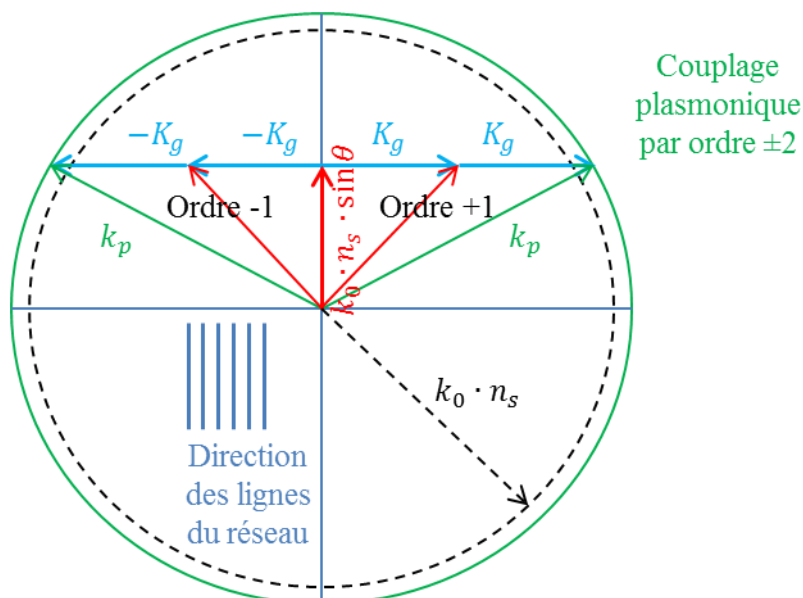


Figure 57 Cercle d'Ewald pour une excitation du plasmon de surface d'ordre 2 en incidence conique.

Si nous réduisons la période sans modification de l'angle d'incidence afin de ne conserver que l'ordre 1 et -1, l'excitation du plasmon provoque alors une absorption forte de l'ordre 0 et non plus une bascule énergétique optique, à cause de l'absence d'ordre 2 (voir Figure 58).

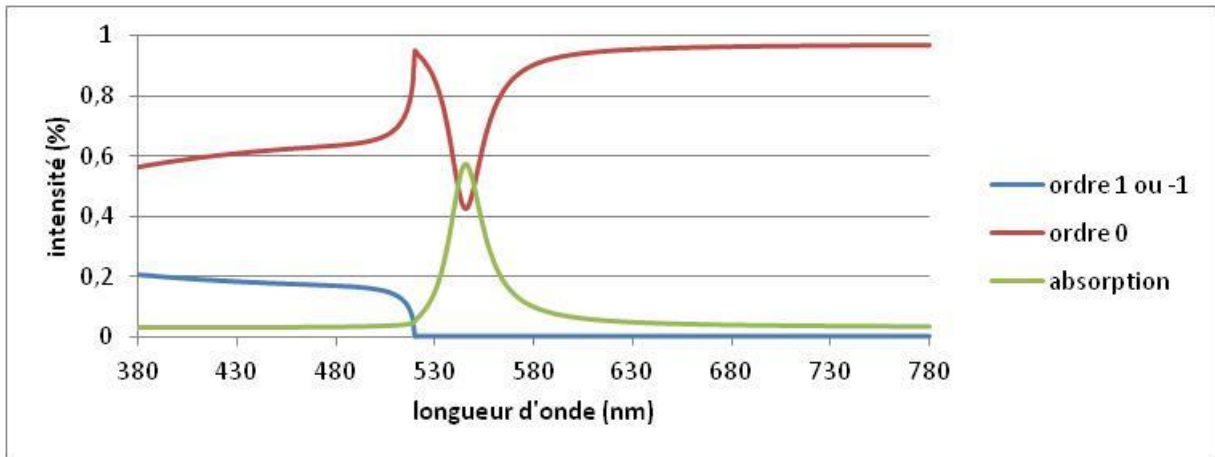


Figure 58 Simulation des ordres diffractés et de l'absorption pour un réseau de 600 nm de pas, avec une profondeur de 60 nm à une interface Air/Argent. L'incidence est purement conique avec $\theta = 30^\circ$, la polarisation est TE.

Enfin, comme précédemment sur la Figure 55, si nous comparons les ordres 0 de la Figure 56 et Figure 58, nous constatons que nous inversons très clairement le phénomène induit par le plasmon de surface (voir Figure 59). Dans un cas le phénomène est purement absorptif, dans l'autre cas le phénomène est une bascule énergétique optique.

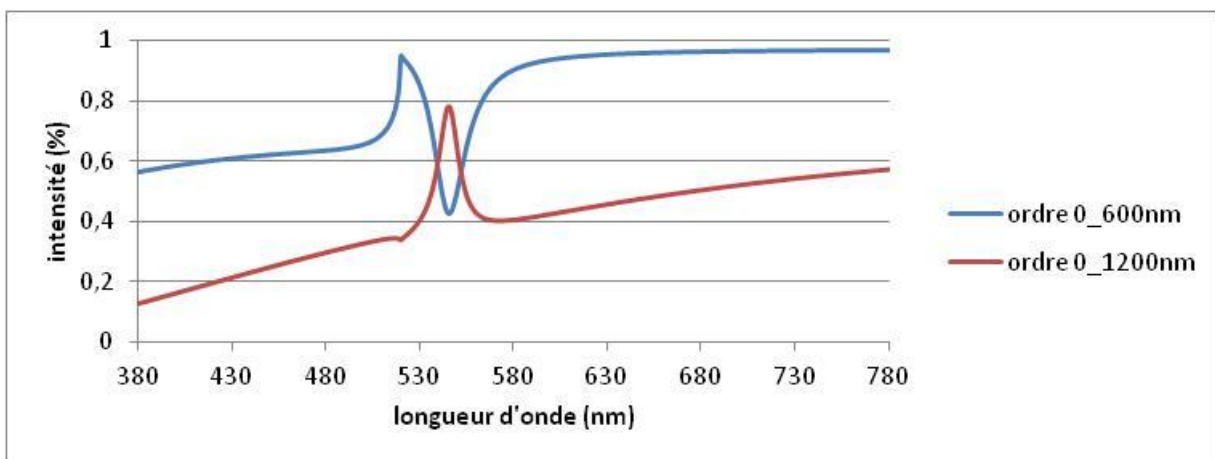


Figure 59 Simulation de la réflexion pour : en rouge un réseau de 1200 nm de pas de profondeur 120 nm et en bleu un réseau de 600 nm de pas pour une profondeur de 60 nm. Les deux réseaux sont à une interface Air/Argent pour une incidence purement conique avec $\theta = 30^\circ$ en polarisation TE.

X.2.2 La profondeur du réseau

Dans cette partie nous nous intéresserons à la profondeur du réseau et ses conséquences sur la bascule énergétique optique. Les simulations présentent l'apparition d'un pic pour des profondeurs très faibles et la déformation de celui-ci pour des valeurs de profondeurs importantes sans pour autant provoquer un déplacement majeur du pic. La profondeur est donc un facteur clé qu'il convient de caractériser pour comprendre son influence sur le phénomène de bascule énergétique optique. Nous choisissons de reprendre les paramètres précédents pour une incidence colinéaire soit un réseau de 600 nm de pas, et de profondeur variable à une incidence de 30° pour une onde polarisée TM, une interface air/argent (voir Figure 60).

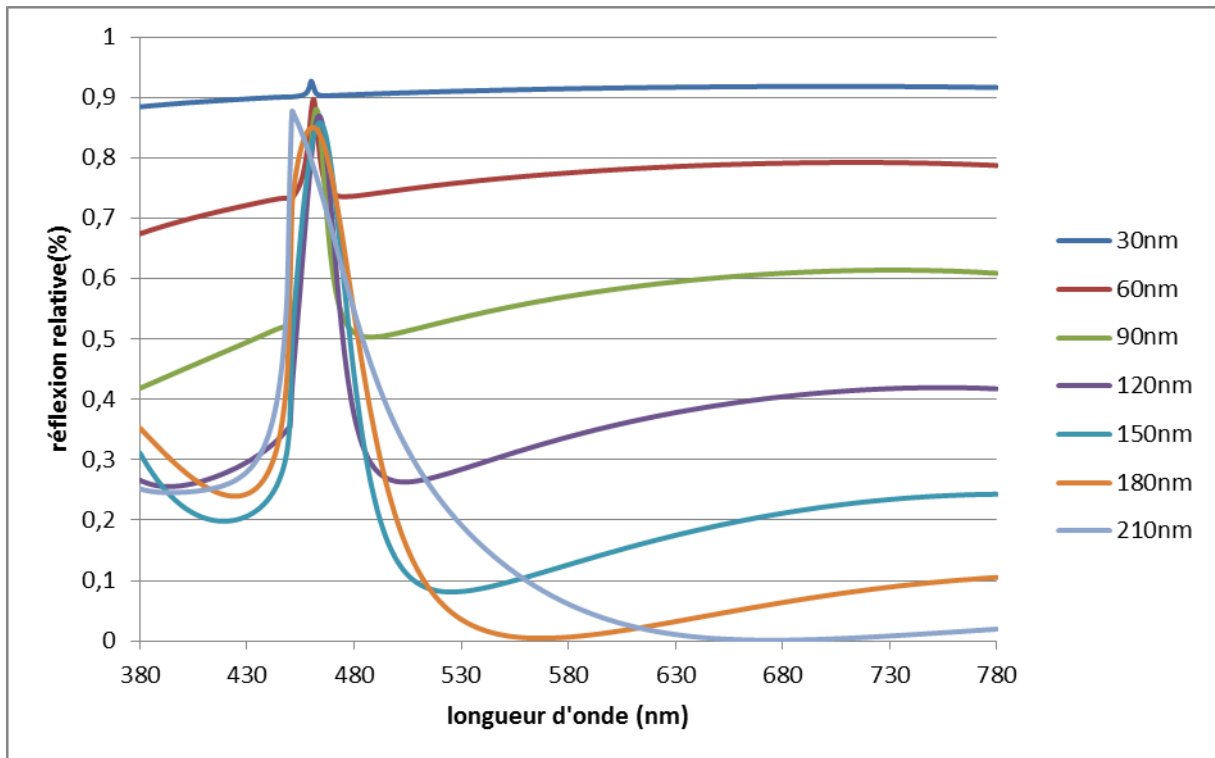


Figure 60 Simulation de la réflexion d'un réseau de pas 600 nm pour un angle d'incidence de 30° en colinéaire pour une polarisation TM sur l'ensemble du spectre du visible pour différentes profondeurs de réseau notées en légende des courbes

La Figure 60 indique clairement que la variation de la profondeur du réseau impacte principalement l'offset sur le spectre considéré. Nous définissons l'offset par le niveau en intensité réfléchi de l'ensemble du spectre en excluant la partie de la bascule énergétique. En modifiant la profondeur du réseau nous notons que l'excitation plasmonique se produit

toujours autour d'une longueur d'onde de centrage de l'ordre de 462 nm. Et ne subit donc pas, ou peu, le changement de profondeur. En revanche l'offset est lui complètement modifié en fonction de la profondeur du réseau. L'optimisation de l'effet par une minimisation de l'offset (l'intensité du pic n'étant pas ou peu sensible à une modification de la profondeur du réseau) est une conséquence de la maximisation du l'ordre -1 au détriment de l'ordre 0 par l'augmentation de la profondeur du réseau. Sur le spectre du visible considéré, si la bascule énergétique optique n'était pas présente nous constaterions une courbe spectrale de l'ordre 0 proche du minimum sur son ensemble.

X.2.3 Matériau de l'interface : le métal

Nous nous arrêterons ici à l'analyse des trois métaux « classiques » de la plasmonique que sont l'argent, l'or et l'aluminium du fait de leurs faibles pertes. L'avantage est que nous comparerons trois métaux qui présentent des indices réels et imaginaires bien différents, provoquant alors un décalage spectral de l'excitation plasmonique propre à chacun des matériaux. Ceci nous permettra alors d'évaluer la sensibilité de l'effet vis-à-vis du métal. Nous avons précédemment présenté des simulations de réseaux avec une couche métallique en argent, qui est dans le visible le métal par excellence pour limiter les pertes par absorption (permittivité imaginaire peu élevée). L'or peut se révéler être un métal très intéressant pour des applications plasmoniques si tant est que le spectre dans lequel nous travaillons soit supérieur à 500 nm dans l'air (dans le cas contraire la permittivité réelle négative de l'or est trop faible et ne permet pas l'existence d'une résonance plasmonique de surface). De plus, l'or est un métal inoxydable et peut donc être associé à des environnements où l'oxygène est présent (par exemple pour des applications de détecteurs biologiques où le métal est en contact direct avec les espèces à détecter, cet avantage est décisif). Enfin l'aluminium qui présente l'avantage de supporter un plasmon, et ce quelle que soit la bande spectrale considérée jusque dans l'UV, mais cela avec des pertes par absorption toujours plus grande que celles induites par l'or et l'argent (Figure 61).

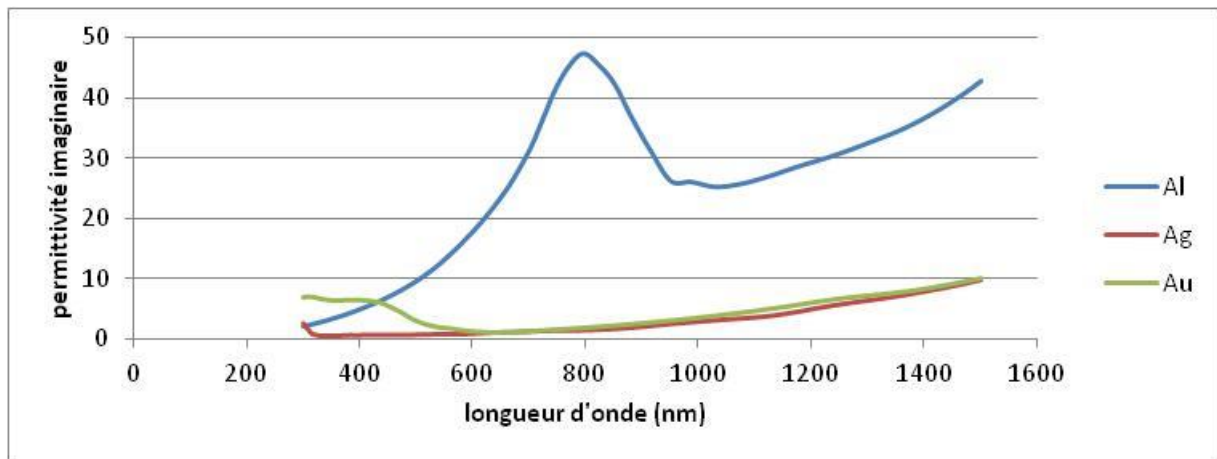


Figure 61 Permittivité imaginaire pour l'aluminium; l'argent et l'or sur une bande spectrale de 300 nm à 1500 nm.

Nous choisissons ici de reprendre l'exemple des précédentes parties (voir figure 12) mais en utilisant cette fois-ci l'or et l'aluminium en plus de l'argent.

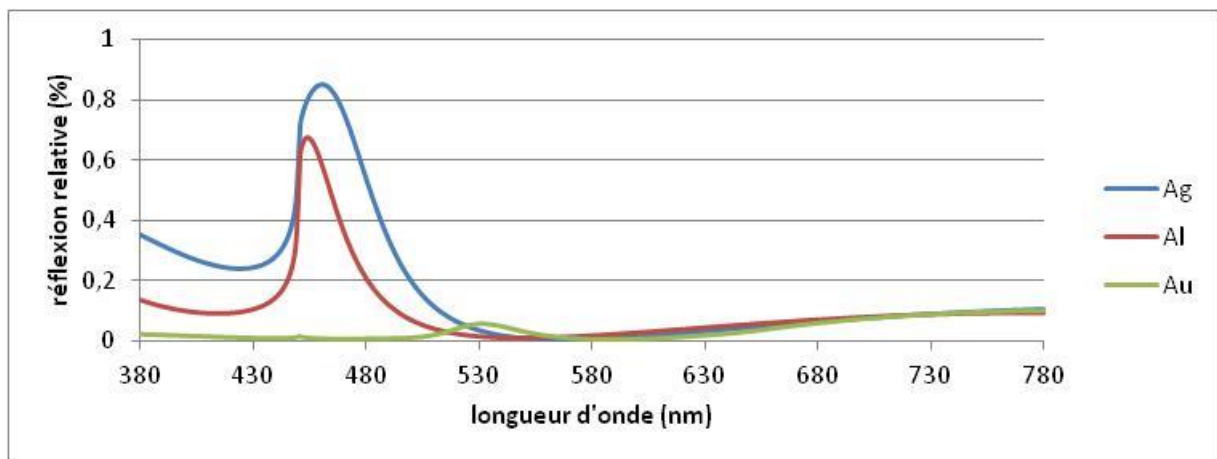


Figure 62 Simulation de la réflexion pour un réseau de pas 60 nm de profondeur 180 nm pour une interface Air_Argent, Air_Aluminium et Air_Or. L'incidence est colinéaire avec un angle de 30° pour une polarisation TM.

Comme nous pouvions légitimement nous y attendre, l'aluminium présente un effet de bascule énergétique optique, certes avec une intensité moindre du fait d'une absorption plus prononcée que celle de l'argent sur cette plage spectrale (voir Figure 62). Le pic de la bascule énergétique optique est légèrement décalé pour l'aluminium vis-à-vis de l'argent (le pic est à 462 nm pour l'argent et à 454 nm pour l'aluminium), cela résulte d'une permittivité réelle plus importante pour l'aluminium sur cette plage spectrale. Pour l'or en revanche nous ne notons aucun effet plasmonique, ceci étant lié à la faiblesse de la permittivité réelle de l'or qui

ne permet pas l'existence d'un plasmon sur ces longueurs d'onde. Afin de comparer l'effet de bascule plasmonique entre l'argent et l'or, nous choisissons le contraste comme outil de comparaison. Nous définissons le contraste C par :

$$C = \frac{R_{max}-R_{min}}{R_{max}+R_{min}} \quad (34)$$

Avec R_{max} le niveau de la réflexion à la longueur d'onde de la bascule énergétique et R_{min} la moyenne de la réflexion de l'offset que nous déterminons via une régression linéaire sur l'ensemble de la courbe spectrale sur le visible. Nous calculons le contraste pour plusieurs profondeurs de réseau de pas = 600nm et pour une interface Air/Argent et Air/Aluminium (voir Tableau 7).

profondeur (nm)	Contraste Ag (%)	Contraste Al (%)
30	0,87	0,56
60	9,11	5,86
90	19,5	15,44
100	32,8	21,89
120	48,29	40,22
150	62	60,67
180	69,86	71,49
210	65,4	72,66

Tableau 7 variation du contraste en fonction de la profondeur d'un réseau de pas 600 nm sous une incidence colinéaire avec un angle de 30° pour une polarisation TM.

Ce qui est tout fait notable c'est de constater un contraste quasi égal voire supérieur de l'aluminium vis-à-vis de l'argent pour les profondeurs importantes, celles qui proposent le plus fort contraste. L'aluminium permet l'existence d'un pic plasmonique qui reste et restera plus faible que l'argent du fait de sa permittivité imaginaire plus importante. En revanche cette permittivité permet l'abaissement de l'offset de manière significative vis-à-vis de l'argent. Pour des valeurs de profondeurs favorisant l'ordre -1 et -2, l'aluminium devient alors plus contrasté et cela même pour un pic plasmonique moins intense. De plus c'est le seul métal pouvant garantir un couplage plasmonique allant de l'ultraviolet à l'infrarouge tout en passant par le visible.

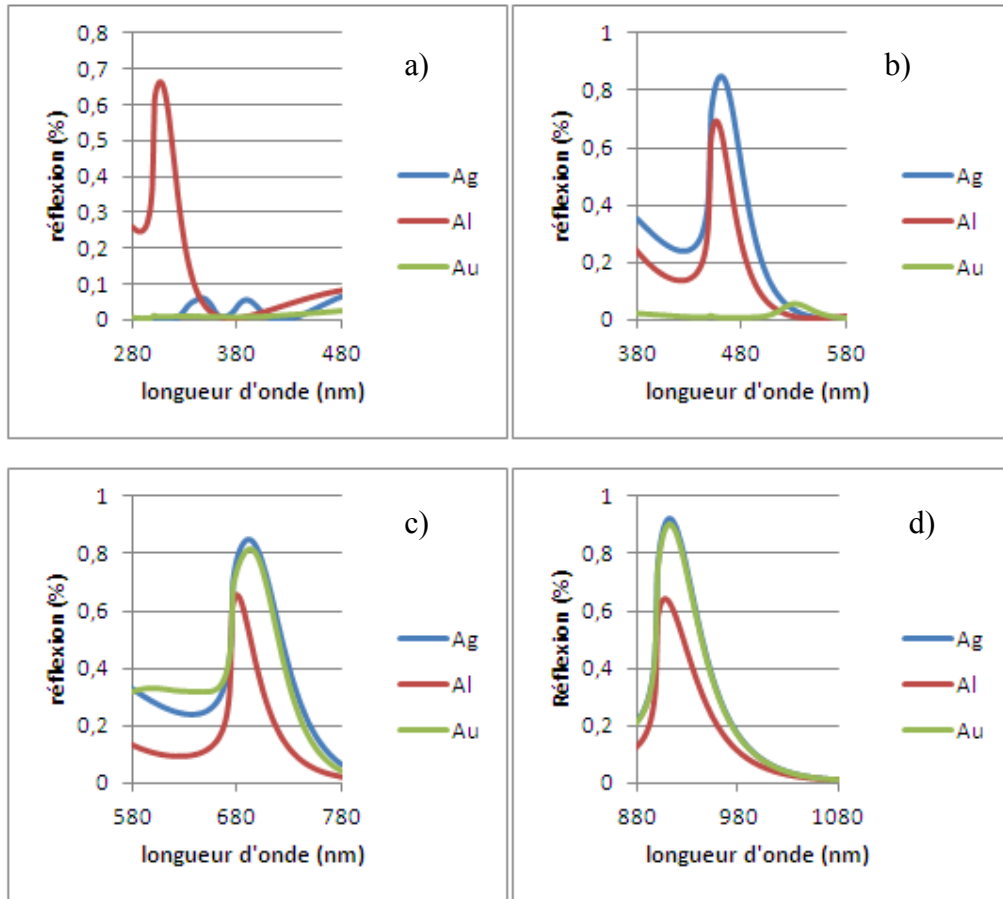


Figure 63 Réflexions sur différentes bandes spectrales en fonction des matériaux et des paramètres de réseaux. Angle d'incidence $\theta = 30^\circ$ en polarisation TM pour une interface Air-Argent, Air-Aluminium, Air-Or pour un réseau de pas et de profondeur : a) $\Lambda = 400$ nm, $p = 120$ nm, b) $\Lambda = 600$ nm, $p = 180$ nm, c) $\Lambda = 900$ nm, $p = 270$ nm, d) $\Lambda = 1200$ nm, $p = 360$ nm.

Sur la Figure 63 nous présentons cette particularité de l'aluminium qui présente toujours cet effet de bascule énergétique optique et ce quel que soit la bande spectrale considérée si tant est que nous faisons évoluer les paramètres réseaux pour assurer la présence de la balance énergétique sur le spectre considéré. La Figure 63 nous indique aussi que l'or ne permet la bascule uniquement au-delà de certaines longueurs d'onde, cette limite étant principalement liée à la permittivité réelle du métal et à la nature du diélectrique couvrant le métal. Si on se reporte à l'expression analytique donnant l'indice effectif d'un plasmon de surface :

$$k_p = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (35)$$

Avec k_x la constante de propagation du plasmon, k_0 le vecteur d'onde dans le vide, ϵ_m la permittivité réelle du métal et ϵ_d la permittivité réelle du diélectrique. Pour qu'un mode de plasmon de surface existe il faut $|\epsilon_m| > |\epsilon_d|$. Ainsi, plus la permittivité d'un diélectrique est élevée plus la permittivité du métal doit l'être pour garantir un couplage plasmonique. L'or ayant par nature une permittivité réelle faible sur une grande partie du spectre avant 500 nm, il sera impossible de propager un plasmon de surface ne serait-ce que dans l'air, le diélectrique d'indice le plus faible. Au-delà de 500 nm il devient alors possible, dans l'air, de coupler un plasmon avec de l'or et donc d'obtenir une bascule énergétique (voir Figure 63 c et d).

X.2.4 Matériau de l'interface : le diélectrique

Au-delà de la problématique du couplage d'un plasmon avec un métal dont la permittivité peut être trop faible, le diélectrique à l'interface métallique joue un rôle important dans un couplage plasmonique, et plus précisément dans le positionnement du couplage vis-à-vis du spectre considéré. En effet, l'indice effectif du plasmon de surface est très fortement dépendant de la permittivité du diélectrique. Si nous simplifions cela en termes de conséquence sur un spectre, l'élévation de l'indice du matériau diélectrique provoquera un décalage de l'absorption plasmonique vers les grandes longueurs d'onde. Nous proposons une simulation d'une bascule plasmonique avec incidence, vecteur réseau et polarisation identique mais pour deux interfaces distinctes (Figure 64). Afin de vérifier la dépendance au diélectrique de la bascule plasmonique. On constate très nettement sur la Figure 64 ce décalage très important vers les grandes longueurs d'onde conséquence d'un changement de l'indice diélectrique de l'air par celui de l'eau.

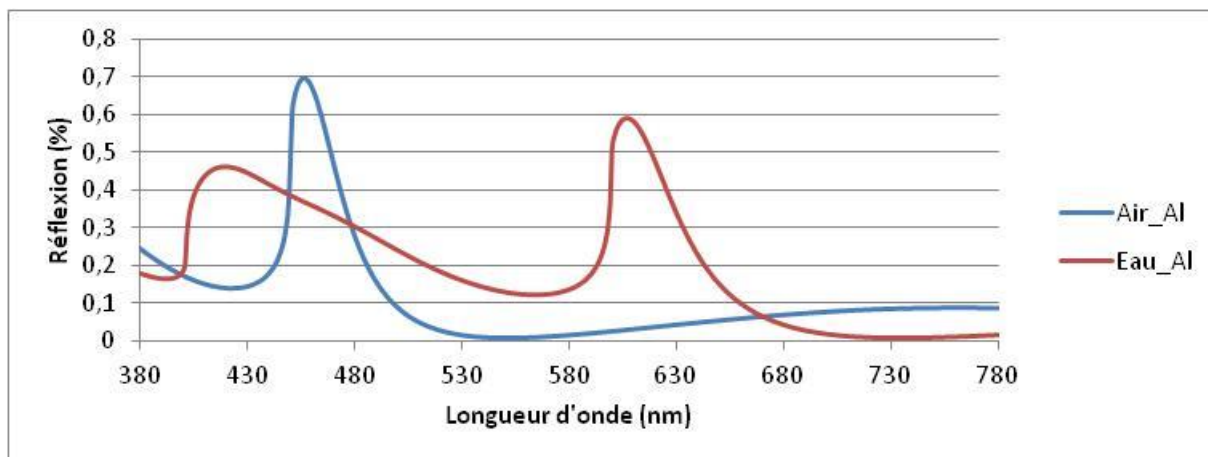


Figure 64 Simulation des réflexions pour deux interfaces différentes pour un même réseau : Air-Aluminium et Eau-Aluminium. Réseau de pas 600 nm, profondeur 180 nm pour un angle d'incidence de 30° en polarisation TM.

X.3 Conclusion de la partie

Nous avons présenté dans ce qui précède différentes simulations, ceci afin de définir les différents paramètres permettant l'obtention de la balance énergétique optique. Il en résulte que le phénomène présente toutes les caractéristiques d'un effet de résonance plasmonique : d'une part par l'obtention d'une bascule énergétique optique d'un ordre de diffraction propagatif à un autre lorsque l'équation de synchronisme est satisfaite, d'autre part via une variation des paramètres des interfaces, on constate une dépendance du phénomène de bascule énergétique optique en analogie parfaite avec un plasmon de surface. Nous devons cependant reconnaître que nous sommes dans l'incapacité d'interpréter le phénomène que nous avons mis en évidence. Nous comprenons bien que le phénomène de bascule énergétique de l'ordre 0 est lié à une excitation plasmonique d'ordre -2 ; cependant, et contrairement à une excitation standard nous constatons une absorption très faible qui va à l'encontre du phénomène habituel de couplage plasmon. Dans le cadre de la thèse CIFRE nous avons pris le parti de démontrer expérimentalement et par la simulation exacte par la méthode de Chandezon l'existence du phénomène, ceci dans un souci d'aboutir au plus vite à un résultat exploitable industriellement. Une compréhension plus approfondie sera par la suite nécessaire pour améliorer la somme des connaissances sur le phénomène plasmonique en général, mais aussi de manière plus directe afin de qualifier et de gérer de manière plus exacte un phénomène qui pourra être mis à profit dans un hologramme de sécurité. A noter que nous avons tenté avec le soutien de A. Tishchenko un développement analytique en appliquant la méthode de Rayleigh limitée aux premiers ordres pour de faibles profondeurs. Cette approche n'a pas été poursuivie

car nos propres résultats de modélisation numérique ont montré que l'ordre -2 joue un rôle capital pour la redistribution du champ diffracté dans les ordres 0 et -1 et que, d'autre part, la profondeur du réseau à laquelle l'effet de bascule des ordres 0 et -1 se produit avec haut contraste est bien au-delà de la limite connue pour cette approche de Rayleigh (profondeur inférieure à environ 20% de la période). A noter encore qu'une tentative de modélisation analytique par la méthode des modes couplés, non limitée à de faibles profondeurs, est en cours en dehors de cette thèse.

XI Expérimentation

XI.1 Réalisation des réseaux

Nous définirons ici la méthode pour enregistrer les trois réseaux à étudier : un réseau proposant une bascule plasmonique en incidence colinéaire, un réseau proposant une bascule énergétique en incidence conique, et un réseau 2D indépendant de la polarisation à un angle donné présentant une bascule énergétique. Chacun des réseaux est enregistré sur un support indépendant. Cependant sur chaque support nous enregistrons sur différentes zones le même réseau à des profondeurs différentes par variation de la dose énergétique. L'enregistrement est réalisé sur un substrat carré de 4 pouces en silice sur lequel est déposée par une tournette une résine Shipley S1805 d'épaisseur 1,5 μ m. La résine n'est pas cuite pour garantir un comportement linéaire et permettre l'enregistrement d'un profil sinusoïdal. Préalablement, un dépôt d'oxyde de fer est réalisé sur le substrat pour limiter les réflexions internes et favoriser l'adhésion de la photoresist. La photoresist (si nous ne le précisons pas, nous nommerons photoresist l'ensemble substrat+photoresist) est ensuite positionnée sur un banc de lithographie interférentielle tel que défini par la Figure 65. Un faisceau LASER Argon de longueur d'onde de 413 nm est séparé en amplitude et en phase par un cube séparateur (1). Chaque faisceau ainsi créé est soit :

- Redirigé par un miroir (2) sur une lame demi-onde afin d'obtenir la même polarisation pour les deux faisceaux, puis rendu divergent et filtré par un objectif de microscope et un filtre spatial respectivement (3a).
- Rendu divergent et filtré par un objectif de microscope et un filtre spatial respectivement (3b).

Les deux faisceaux divergents se croisent suivant un angle θ qui définira la période de la figure d'interférences ainsi formée sur la photoresist (4).

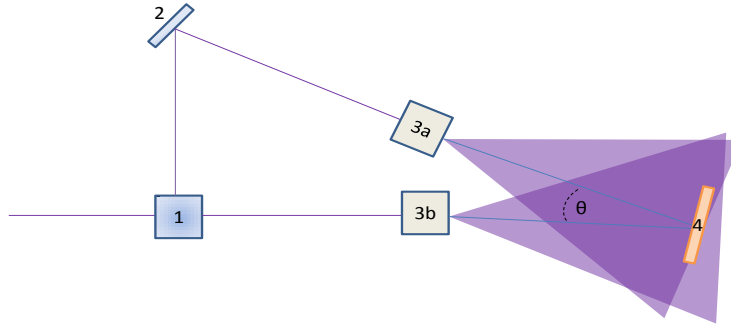


Figure 65 Schéma du banc lithographique interférentiel. 1) cube séparateur de faisceau, 2) miroir, 3a) lame demi-onde + objectif de microscope + filtre spatial, 3b) objectif de microscope + filtre spatial, 4) photoresist.

La période de la figure d'interférence peut être calculée via :

$$\Lambda = \frac{\lambda_{LASER}}{2.n.\sin(\theta/2)} \quad (36)$$

Avec λ_{LASER} la longueur d'onde du LASER, ici 413 nm et n l'indice de réfraction de l'environnement. Pour réaliser l'enregistrement des différentes zones d'un même réseau sur un substrat, nous utilisons une méthode de masquage via des masques d'amplitude appliqués sur la photoresist. Sur chaque zone nous insolons le même interférogramme mais à des puissances différentes pour obtenir des profondeurs de réseaux variables ; nous visons des profondeurs une fois développées de 90 nm, 150 nm, 200 nm et 230 nm. Nous développons la photoresist avec une dilution de 1 pour 4 du « developer 303 A » de Shipley pendant 5 s. Nous précisons que la dilution et le temps de développement correspondent à un procédé standard de la société Hologram Industries. Comme nous l'avons déjà précisé, notre volonté première est de rester au plus près d'une fabrication « traditionnelle » d'un réseau pour faciliter son intégration si possible par la suite. Après séchage la photoresist est positionnée dans un bâti d'évaporation sous vide où une couche de 60 nm d'aluminium est déposée par évaporation thermique dans un environnement à $2,4.10^{-4}$ mPl. Cette pression garantit un libre parcours moyen des atomes d'aluminium de 280 cm, la distance entre la source et le substrat étant de 50 cm, le risque de pollution par collision avec d'autres espèces étrangères est donc limité dans l'enceinte à vide [65].

XI.2 Banc de mesure

Le banc de mesure doit permettre l'analyse de la réflexion dans le visible de la réflexion et de la diffraction des réseaux présentés ci-dessus. Pour ce faire nous avons mis en place une manipulation se rapprochant d'un goniomètre, avec un porte échantillon centrale libre en rotation sur l'axe x, un détecteur libre en rotation sur l'axe x et une source blanche fixe en face de l'échantillon.

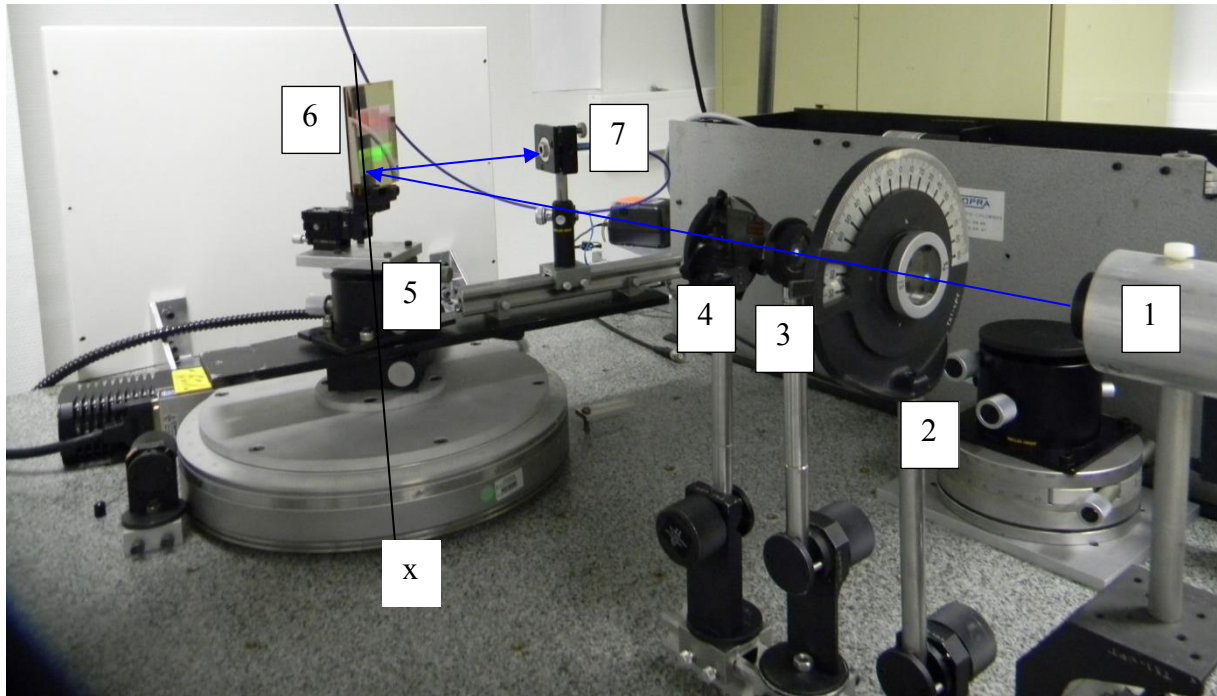


Figure 66 Photographie du banc de caractérisation.

Le banc présenté sur la Figure 66 est constitué d'une source blanche collimatée (1), d'un polariseur (2), d'une pupille (3), d'une densité optique (4), d'un porte échantillon commandé en rotation sur l'axe x et enfin d'un capteur relié à un spectromètre (7). L'échantillon (6) est positionné sur le porte échantillon (5) qui, via des vis micrométriques sur les trois axes de réglages, permet d'être parfaitement aligné avec l'axe de rotation x (flèches bleues). La pupille et la densité optique permettent de contrôler le flux lumineux pour éviter une saturation du capteur. Le polariseur est positionné sur un axe rotatif afin de sélectionner la polarisation voulue ; dans notre cas nous nous positionnerons préférentiellement en TM puis en TE via une rotation à 90° du polariseur. Dans le cadre de la mesure de l'ordre 0 et de l'ordre -1, le porte échantillon est positionné à 40° vis-à-vis de l'axe optique (flèche bleu). Ainsi nous devrions, en polarisation TM, obtenir un effet de balance énergétique optique observable via le spectromètre sur l'ordre 0 mais aussi sur l'ordre -1 (présence d'un creux

dans le spectre diffractif). La mesure de l'ordre zéro consiste à positionner le capteur en face de la réflexion du réseau soit à 40° par rapport à la normale au réseau. Pour l'ordre -1, la dispersion spectrale nous oblige à multiplier les mesures à différents angles pour reconstituer un spectre complet dans le visible. Enfin la mesure du spectre sur le réseau est une mesure « relative », autrement dit une première mesure sur une surface métallique plane identique est réalisée ainsi qu'une mesure de bruit. Suivent alors les mesures sur les réseaux de diffraction réalisées en comparant le spectre obtenu vis-à-vis du spectre référence et du bruit.

XI.3 Incidence colinéaire

Pour les raisons que nous allons expliciter nous avons choisi les paramètres suivants pour le réseau :

- Pas : 500 nm
- Profondeur : variable
- Interface : Air-Aluminium
- Angle d'incidence : 40°
- Polarisation : TM, le champ magnétique perpendiculaire au plan passant par la normale au réseau

Un pas de 500 nm avec un angle d'incidence de 40° nous permet de positionner la bascule énergétique optique dans le commencement du spectre du visible (centré sur une longueur d'onde de 420 nm) et de réduire au maximum l'offset autour du pic. Si on admet que le spectre du visible s'étend de 380 nm à 780 nm, il faut alors réduire au maximum l'offset sur cette plage autour du pic plasmonique. En choisissant cette configuration on élimine sur l'ordre 0 l'offset dans les faibles longueurs d'onde via l'ordre -2 et l'ordre -1 et sur le reste du spectre via l'ordre -1 uniquement. Quand l'ordre -1 n'existe plus, l'ordre 0 devient alors le seul vecteur énergétique de l'énergie incidente. Cette configuration semble être un bon compromis entre un angle d'incidence permettant un montage optique aisé et un pas de réseau permettant une lithographie interférentielle de bonne qualité. L'interface quant à elle a été choisie en fonction de paramètres techniques et chimiques. Les seuls dépôts réalisables à Hologram Industries sont l'argent et l'aluminium (l'or est éliminé d'office pour son incapacité à supporter un plasmon aux alentours de 420 nm). Or l'oxydation de l'argent est un processus qui dégrade la couche tandis que l'oxydation de la couche d'aluminium permet la création d'une couche de l'ordre de 3,5 nm d'alumine (dans un environnement standard) qui est une couche protectrice pour le métal. Enfin l'aluminium est le métal le plus utilisé dans notre

industrie du film plastique holographique comme couche métallique réfléchissante ; ceci nous permet de rester dans un procédé qui peut être réalisable par la suite à une échelle industrielle, ce qui n'est pas le cas pour l'argent. Enfin, et ceci afin de caractériser au mieux l'effet, nous proposons différentes profondeurs de réseaux : 80 nm, 150 nm, 200 nm et 230 nm. Sur la Figure 67 nous présentons des simulations numériques dans la configuration et les profondeurs de réseaux définies à une interface Air/Alumine/Aluminium. Dans ce qui suit, dans toutes les modélisations de l'interface en présence d'une nanocouche d' Al_2O_3 , on assignera à cette dernière une épaisseur de 3,5 nm [66].

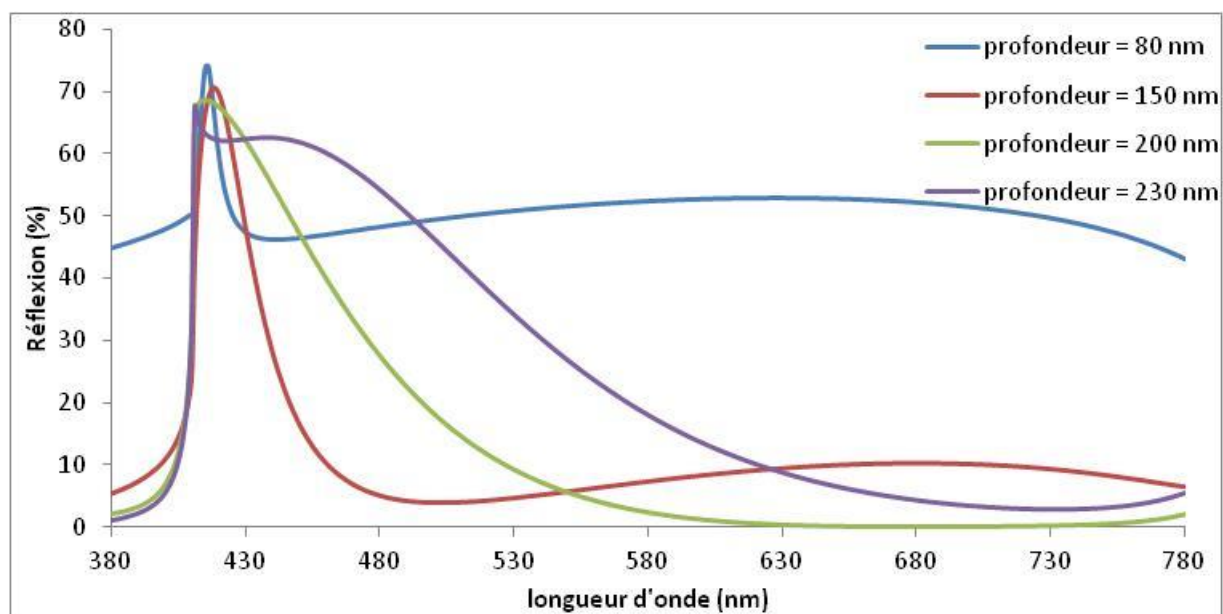


Figure 67 Simulation de la réflexion d'un réseau de pas 500 nm, de profondeur variable pour un angle d'incidence de 40° et une polarisation TM à une interface Air/Alumine/Aluminium.

Nous avons choisi ces profondeurs car elles permettent de débattre d'un minimum d'efficacité de la bascule énergétique optique jusqu'à un maximum où le pic se dégrade (profondeur de 230 nm).

XI.3.1 AFM et MEB

Afin de caractériser au mieux nos échantillons, une analyse AFM est réalisée sur l'échantillon une fois métallisé (voir Figure 68).

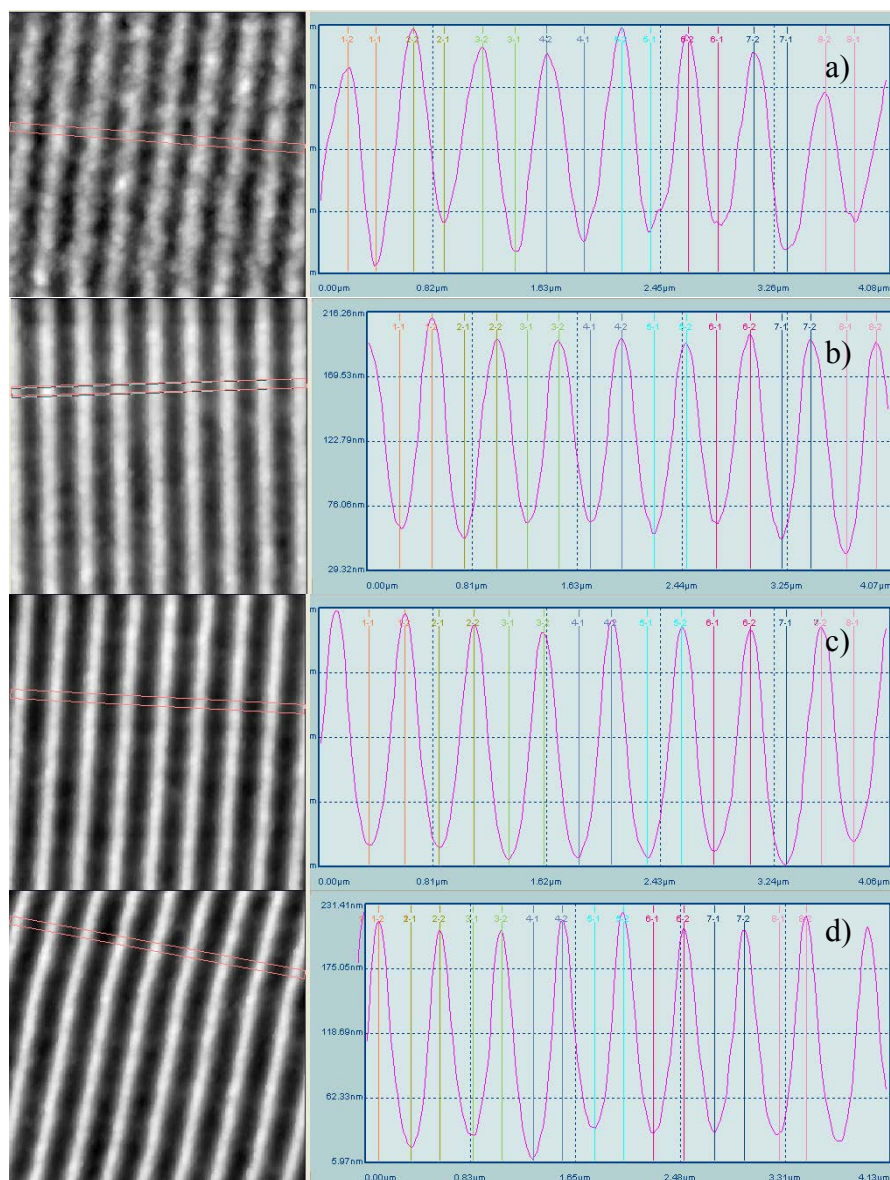


Figure 68 Analyse AFM des réseaux enregistrés. Profils d'un réseau de pas 500 nm et a) de profondeur 74 nm, b) de profondeur 139 nm, c) de profondeur 191 nm, d) de profondeur 224 nm.

Enfin une analyse MEB est réalisée pour déterminer cette fois le profil de nos réseaux. Pour chaque réseau analysé à l'AFM correspond son équivalent analysé au MEB (Microscopie à Balayage d'Electron ; voir Figure 69).

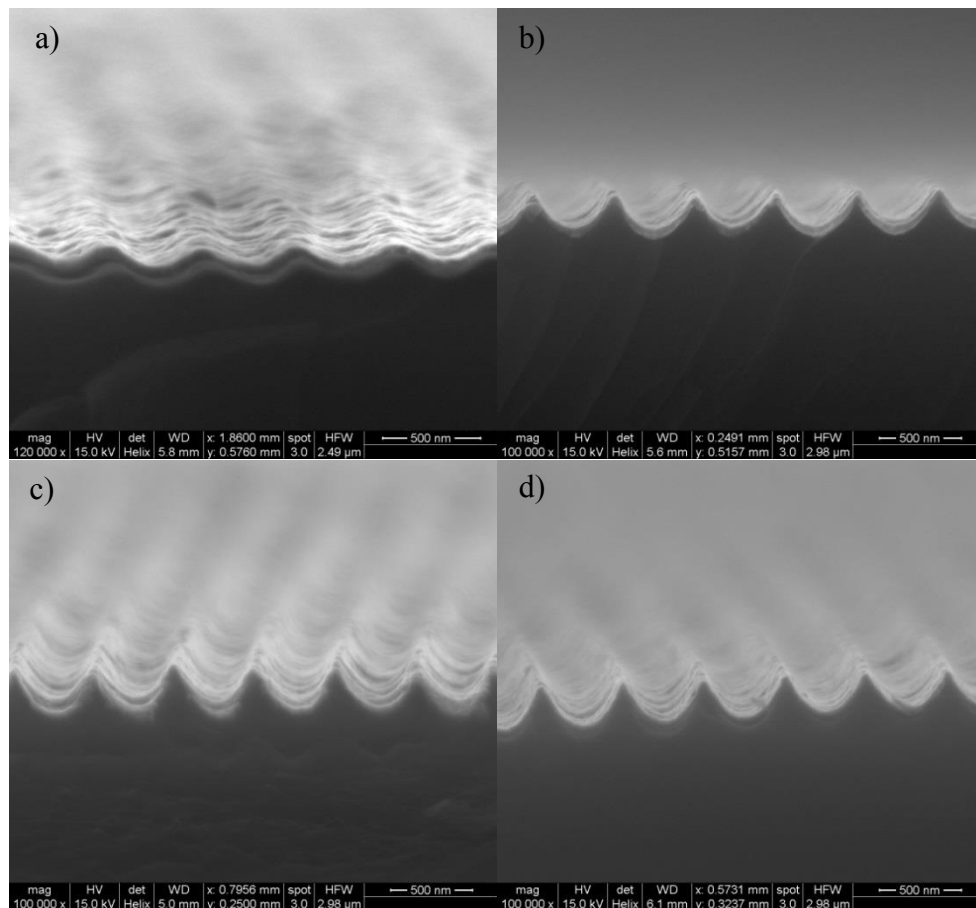


Figure 69 Images MEB d'un réseau de pas 500 nm et a) de profondeur 74 nm, b) de profondeur 139 nm, c) de profondeur 191 nm, d) de profondeur 224 nm.

Nous notons deux données essentielles liées à ces analyses AFM et MEB:

- Les analyses AFM présentent des profondeurs légèrement plus importantes que celles visées
- Si nous comparons l'analyse AFM et l'analyse MEB nous constatons une différence nette de profil. Nous imputons l'artefact de mesure plus volontiers à l'AFM quant au profil mesuré, car la mesure consiste en une convolution entre la forme de la pointe et le profil du réseau. Le MEB, ne permet pas de donner des profondeurs très précises comme l'AFM mais permet de rendre compte visuellement du profil des réseaux de manière précise.

Ainsi lors de la comparaison entre données théoriques et expérimentales nous tiendrons compte de ces deux paramètres de manières différentes. Concernant la profondeur, nous pourrions aisément ajuster les simulations pour les valeurs de profondeurs exactes. Concernant le profil nous pouvons difficilement en tenir compte dans la simulation numérique, il sera

alors d'autant plus ciblé quant à une différence significative entre les valeurs théoriques et les valeurs numériques.

XI.3.2 Résultats

Nous présentons ci-dessous l'ensemble des mesures effectuées avec le banc sur les réseaux présentant des profondeurs différentes avec le protocole défini. Nous les comparerons avec les courbes spectrales théoriques correspondantes aux profondeurs sur une interface Air/Alumine/Aluminium. Sur la Figure 70 nous présentons le réseau de profondeur de 74 nm.

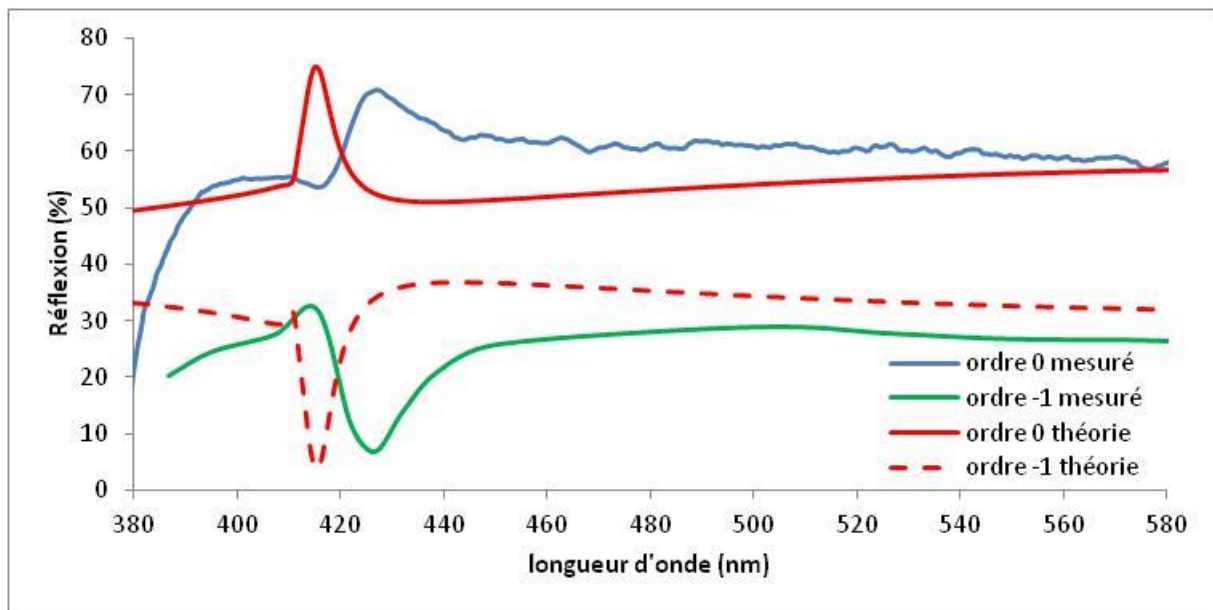


Figure 70 Courbes spectrales diffractives pour un réseau de pas 500 nm et une profondeur 74 nm pour une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge vif pointillé la simulation de la diffraction d'ordre 0, en rouge vif pointillé la simulation de l'ordre -1, en bleu clair la diffraction d'ordre 0 mesurée, en vert la diffraction d'ordre -1 mesurée.

On note un léger décalage du pic réflectif maximum et du creux minimum de l'ordre -1 vis-à-vis de la simulation. On peut imputer cela à la rugosité de l'aluminium, à une déformation du profil (non sinusoïdal).

Sur la Figure 71 nous présentons les mesures spectrales réalisées sur le réseau de pas 500 nm et de profondeur mesurée de 139 nm pour l'ordre 0 et sur la Figure 72 pour l'ordre -1.

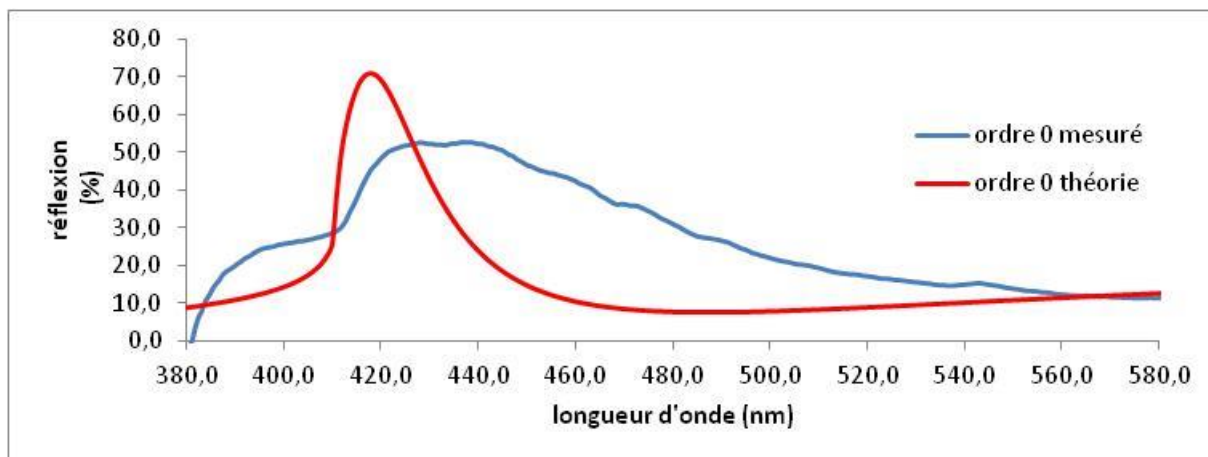


Figure 71 Courbes spectrales réflectives pour un réseau de pas 500 nm et de profondeur 139 nm à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction 0 simulé, en bleu l'ordre de diffraction 0 mesuré.

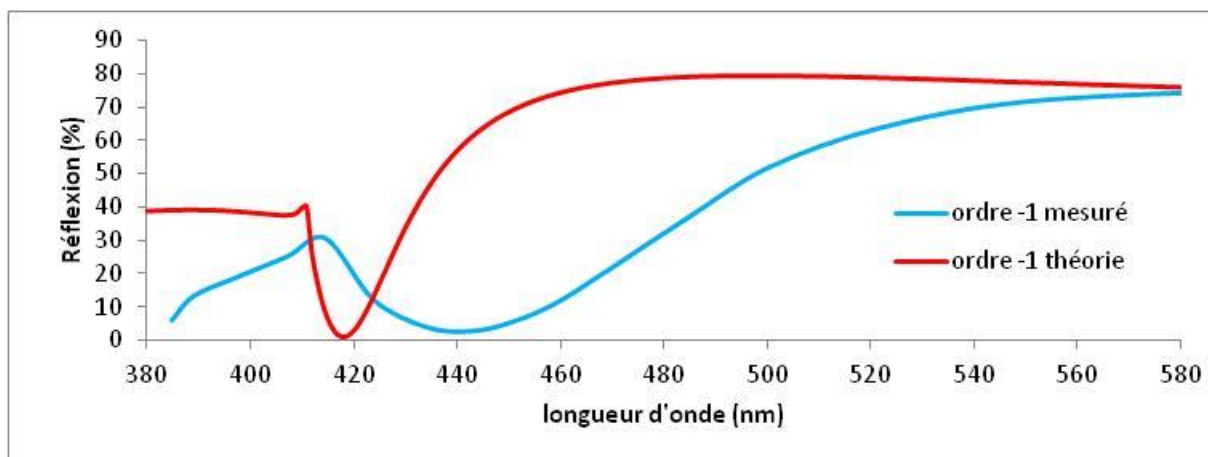


Figure 72 Courbes spectrales réflectives pour un réseau de pas 500 nm et de profondeur 139 nm à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction -1 simulé, en bleu l'ordre de diffraction -1 mesuré.

Comme noté précédemment pour le réseau de profondeur 74 nm on note un décalage du pic (pour l'ordre 0) ou du creux (pour l'ordre -1) vers les grandes longueurs d'onde. Nous supposons que les hypothèses de la Figure 70 sont applicables aussi ici.

Sur la Figure 73 nous présentons les mesures spectrales de l'ordre 0 réalisées sur le réseau de pas = 500 nm et de profondeur mesurée = 191 nm.

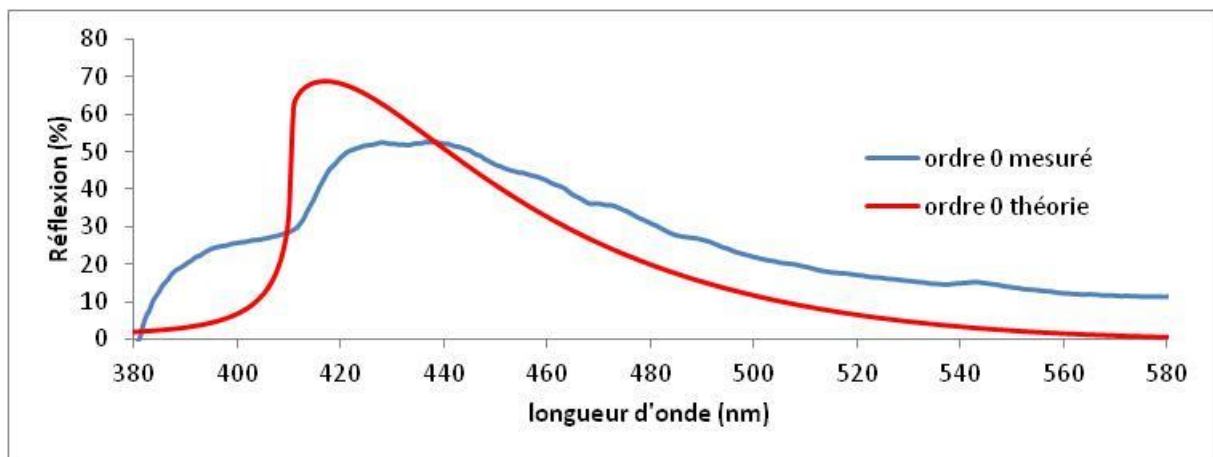


Figure 73 Courbes spectrales réflectives pour un réseau de pas 500 nm et une profondeur 191 nm à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction 0 simulé, en bleu l'ordre de diffraction 0 mesuré.

Si on s'en réfère à la Figure 73, on note un décalage faible du pic réflectif vers les grandes longueurs d'onde vis-à-vis de la courbe théorique comme nous avons pu le voir déjà précédemment. On note en revanche l'apparition d'un épaulement non attendu avant le pic réflectif sur les faibles longueurs d'onde (de 380 à 410 nm).

Enfin nous présentons les mesures spectrales réalisées sur le réseau de pas 500 nm et de profondeur mesurée 224 nm sur l'ordre 0 (voir Figure 74) et sur l'ordre -1 (voir Figure 75). Nous proposons aussi les simulations des spectres pour des conditions sensiblement similaires à titre de comparaison.

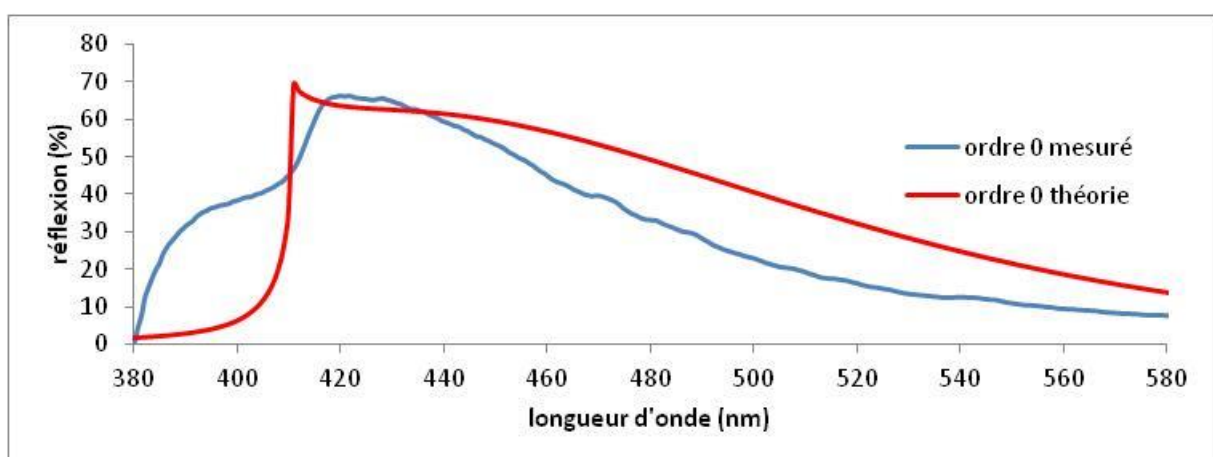


Figure 74 Courbes spectrales réflectives pour un réseau de pas 500 nm et une profondeur 224 nm à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction 0 simulé, en bleu l'ordre de diffraction 0 mesuré.

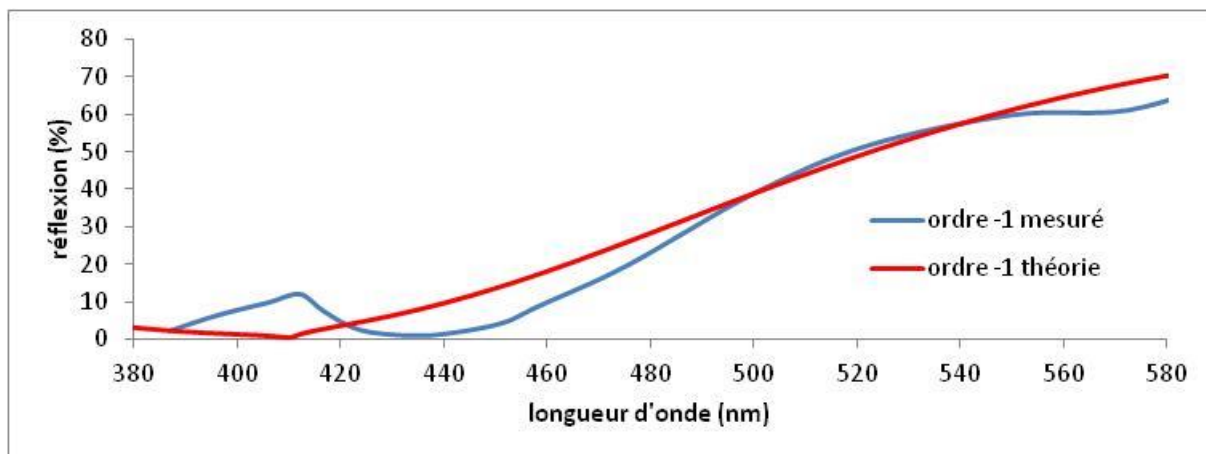


Figure 75 Courbes spectrales diffractives pour un réseau de pas 500 nm et une profondeur 224 nm à l'interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction -1 simulé, en bleu l'ordre de diffraction -1 mesuré.

Sur la Figure 74 on note comme précédemment un décalage du pic mesuré vis-à-vis des courbes théoriques. L'épaule observée sur la Figure 73 est encore ici bien présente dans les faibles longueurs d'onde.

XI.3.3 Analyse des résultats

Si on considère l'ensemble des mesures présentées, on note une certaine analogie avec les courbes théoriques. Néanmoins nous constatons de manière générale un déplacement du pic réflectif vers les grandes longueurs d'onde et une baisse significative du maximum de ce pic. Enfin un épaulement compris entre 380 nm et 410 nm rehausse l'offset dans les faibles longueurs d'onde. Pour les trois caractéristiques énoncées nous pouvons formuler plusieurs hypothèses permettant en partie de trouver des explications ou des voies d'amélioration. Premièrement, comme nous l'avons présenté avec la Figure 69, le profil sinusoïdal ayant servi pour les modélisations n'est pas atteint en pratique. La modification du profil du réseau pouvant alors entraîner une modification du spectre réfléchi. Deuxièmement, le dépôt de la couche d'aluminium ainsi que la croissance d'une couche d'oxyde d'aluminium peuvent être mis en cause. Pour la première, la structure du dépôt est grandement influencée par des paramètres tels que l'état de surface du substrat, la température du substrat lors du dépôt ainsi que l'énergie du dépôt (faible sous évaporation thermique) [53]. Pour la seconde, la croissance d'une couche d'alumine en surface de l'aluminium est automatique après une exposition, même faible, à l'air ambiant. Cette croissance qui est homogène sur une surface d'aluminium lisse devient assez logiquement inhomogène sur une surface d'aluminium

structurée ou rugueuse, provoquant alors des gradients d'indices en épaisseurs à la surface du réseau. Les deux couches recouvrant le réseau présentent alors des épaisseurs avec des incertitudes qui sont assez complexes à modéliser numériquement. Enfin troisièmement, les mesures peuvent présenter certaines incertitudes liées à la précision du réglage angulaire ou de l'état de polarisation du faisceau incident. Pour toutes ces raisons, nous estimons qu'il existe encore des améliorations possibles, tant au niveau de la création même du composant présentant la bascule énergétique optique que du montage spectrométrique permettant la mesure de l'effet.

XI.4 Incidence conique

Dans le cadre de l'incidence conique, nous choisissons de centrer le maximum du pic réflectif de la balance énergétique sur la même longueur d'onde et le même angle d'incidence qu'avec l'incidence colinéaire. Les paramètres de l'expérimentation sont donc les suivants :

- Pas = 1070 nm
- Profondeur variable
- Interface : Air-Aluminium
- Angle d'incidence = 40°
- Polarisation : TE, le champ électrique parallèle au plan passant par la normale au vecteur réseau

L'interface Air-Aluminium est choisie pour les mêmes raisons que précédemment. Concernant la profondeur du réseau nous choisissons de cibler la même gamme que dans la partie « Expérimentation : incidence colinéaire » soit : 80, 150, 200, 230 nm. Nous présentons sur la Figure 76 une simulation numérique pour les différents paramètres énoncés précédemment à une interface Air/ Alumine = 3,5 nm/ Aluminium.

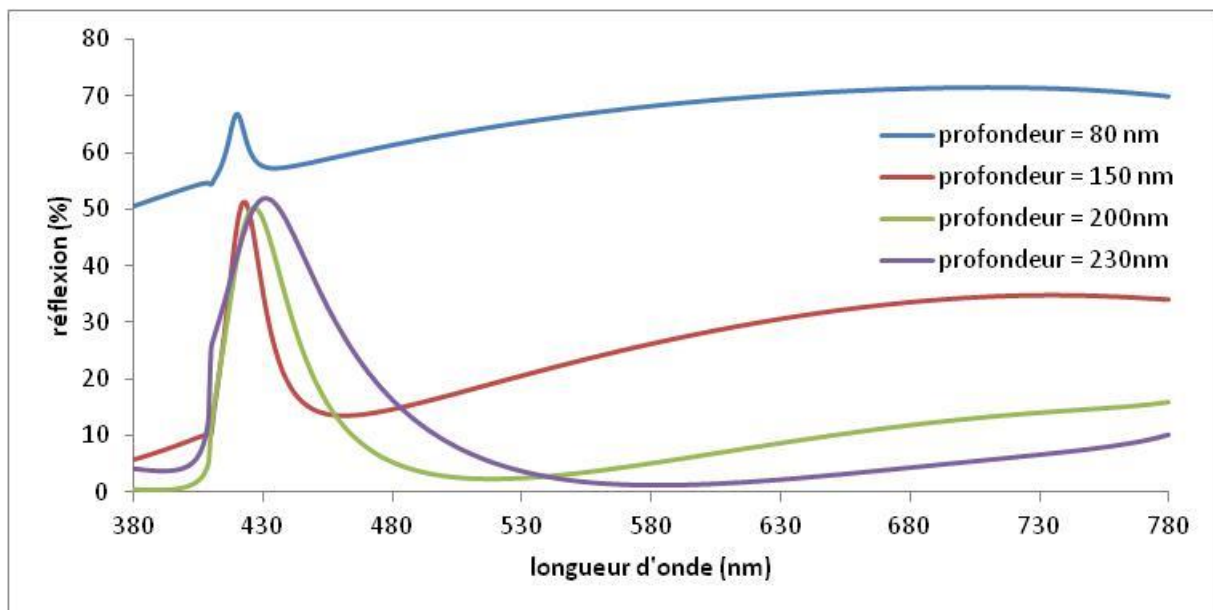


Figure 76 Simulation de la réflexion d'un réseau de pas = 1070 nm, de profondeur variable pour un angle d'incidence de 40° et une polarisation TM pour une interface Air/Alumine/Aluminium.

XI.4.1 AFM et MEB

Une analyse AFM est réalisée sur l'ensemble des réseaux pour quantifier la profondeur (voir Figure 77) sur les différentes zones. On note alors une disparité quant aux valeurs théoriques que nous souhaitons atteindre et les valeurs obtenues. Ainsi nous travaillerons avec des réseaux de profondeurs de 115 nm, 153 nm, 211 nm et 261 nm.

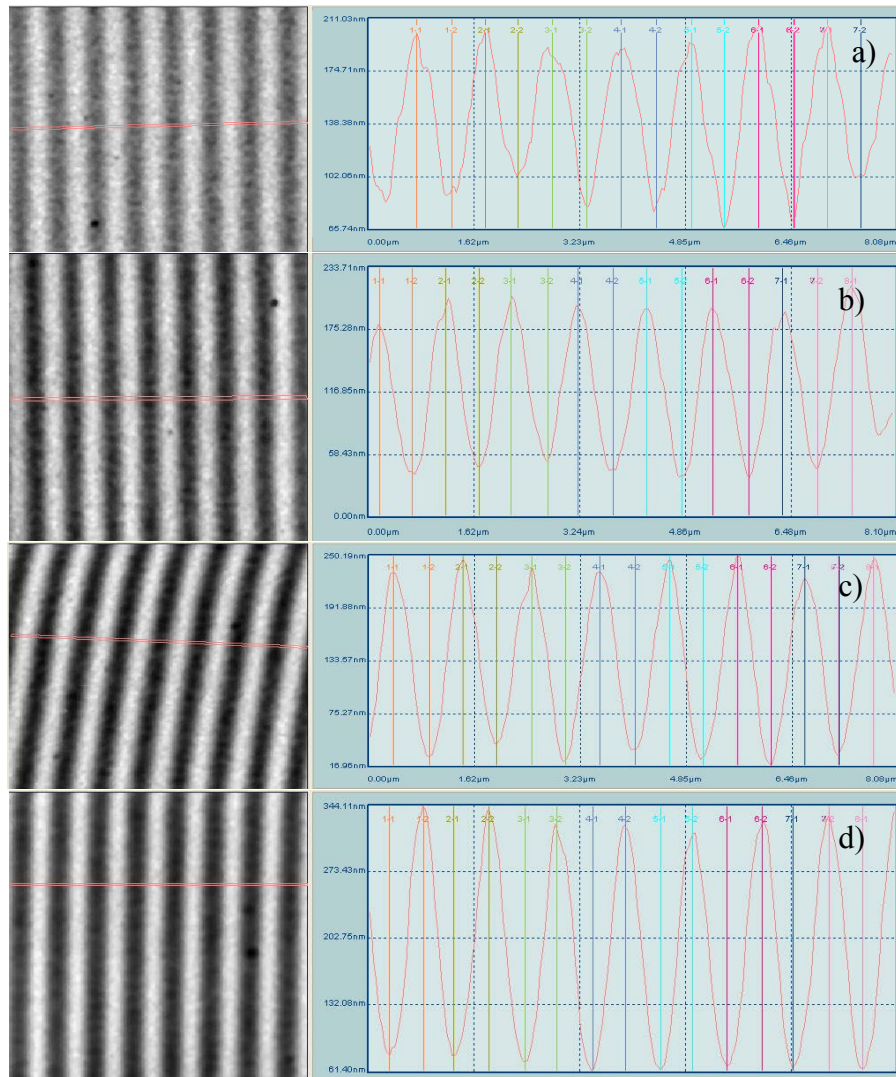


Figure 77 Analyse AFM des réseaux enregistrés. Profils d'un réseau de pas = 1070 nm et a) de profondeur = 115 nm, b) de profondeur = 153 nm, c) de profondeur = 211 nm, d) de profondeur = 261 nm.

Enfin une analyse MEB est réalisée sur l'ensemble des réseaux pour qualifier le profil (voir Figure 78). On constate un profil toujours proche de la sinusoïde sans réelles déformations (voir Figure 78).

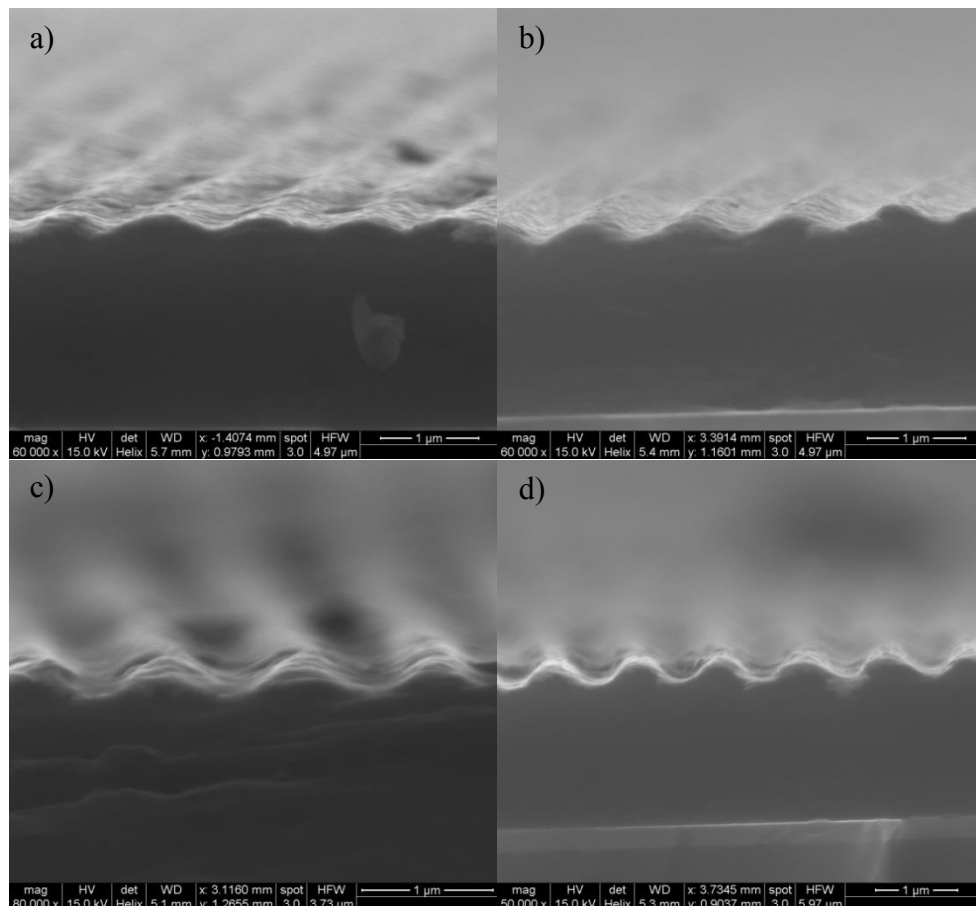


Figure 78 Images MEB d'un réseau de pas = 1070 nm et a) de profondeur de 115 nm, b) de profondeur de 153 nm, c) de profondeur de 211 nm, d) de profondeur de 263 nm.

XI.4.2 Résultats

Nous présentons ci-dessous l'ensemble des mesures effectués sur le banc sur les réseaux présentant des profondeurs différentes avec le protocole défini. Nous les comparons avec les courbes spectrales théoriques correspondantes aux profondeurs sur une interface Air/Alumine/Aluminium. Nous présentons seulement les mesures de l'ordre 0. Effectivement, les mesures de l'ordre -1 et +1 nécessitaient de modifier le banc de mesure, nous avons donc choisi de ne pas les effectuer.

Sur la Figure 79 nous présentons la courbe réflective du réseau de pas de 1070 nm pour une profondeur de 115 nm.

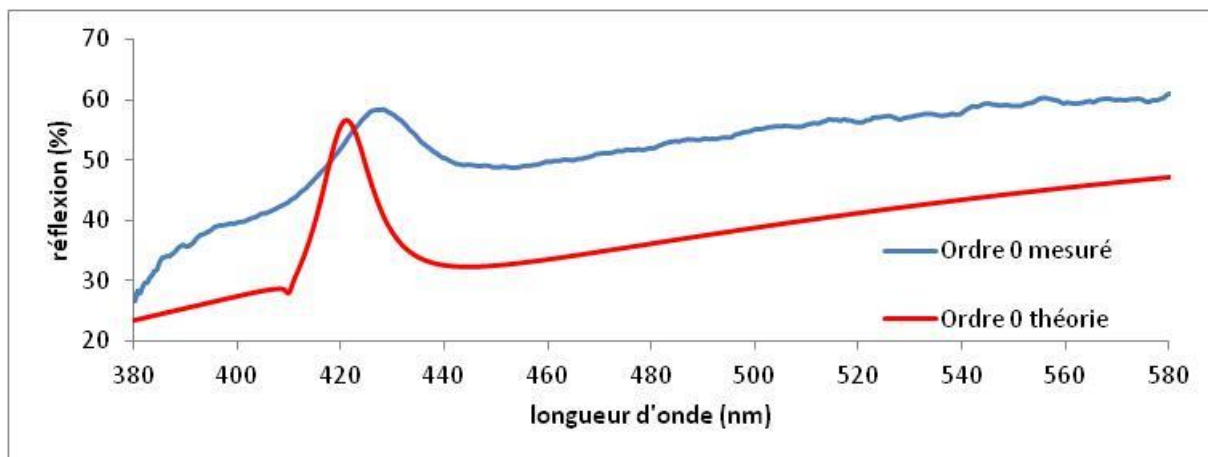


Figure 79 Courbes spectrales diffractives mesurée et simulée pour un réseau de 1070 nm de pas et de 115 nm de profondeur à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction 0 simulé, en bleu l'ordre de diffraction 0 mesuré.

On remarque ici que le pic mesuré est sensiblement à la même longueur d'onde que le pic simulé. L'offset, partie du spectre hors du pic de la balance énergétique, est bien plus élevé que les simulations le laisse penser. On peut ici suspecter la rugosité de surface apparente à l'AFM qui engendre une réflexion et/ou diffusion parasite entraînant alors un accroissement de la réflexion. Sur la Figure 80 nous présentons les mesures spectrales réalisées sur le réseau de pas de 1070 nm et de profondeur mesurée de 153 nm

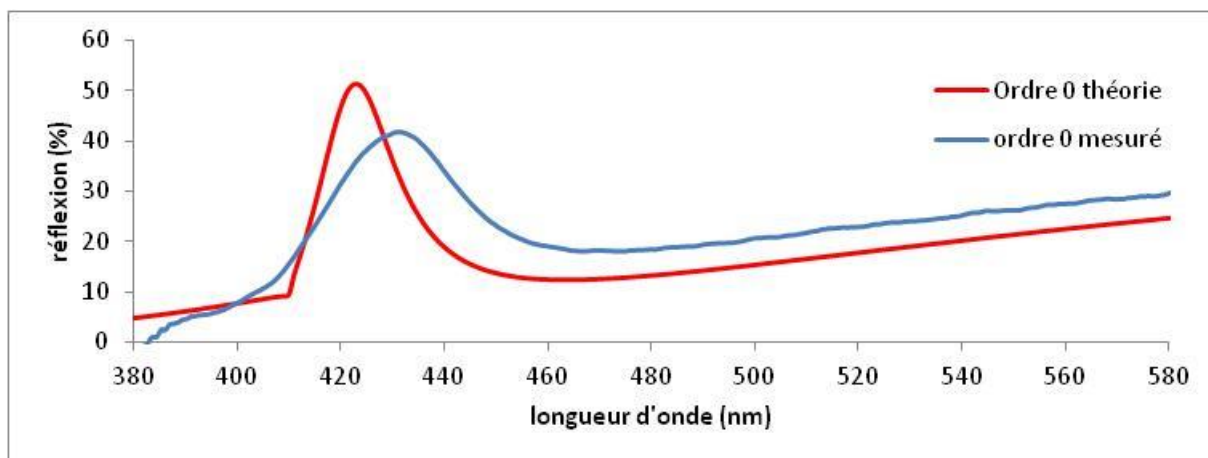


Figure 80 Courbes spectrales réflectives mesurée et simulée pour un réseau de 1070 nm de pas et de 153 nm de profondeur à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction 0 simulée, en bleu l'ordre de diffraction 0 mesuré.

Hormis un décalage du pic en fonction de la longueur d'onde et une largeur de celui-ci plus important, nous constatons une similitude entre la courbe mesurée et la courbe simulée.

Sur la Figure 81 nous présentons les mesures spectrales réalisées sur le réseau de pas de 1070 nm et de profondeur mesurée de 211 nm. On note que la mesure spectrale suit l'enveloppe de la courbe théorique mais n'atteint pas le niveau de la simulation.

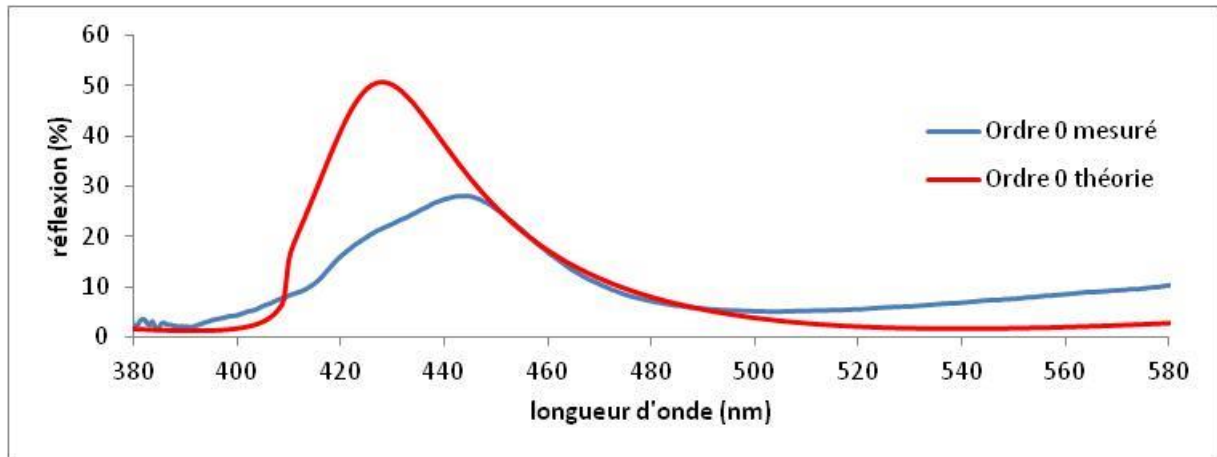


Figure 81 Courbes spectrales diffractives mesurées et simulées pour un réseau de 1070 nm de pas et de 211 nm de profondeur à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction 0 simulé, en bleu l'ordre de diffraction 0 mesuré.

Enfin sur la Figure 82 nous présentons les mesures spectrales réalisées sur le réseau de pas de 1070 nm et de profondeur mesurée de 261 nm, soit le réseau le plus profond.

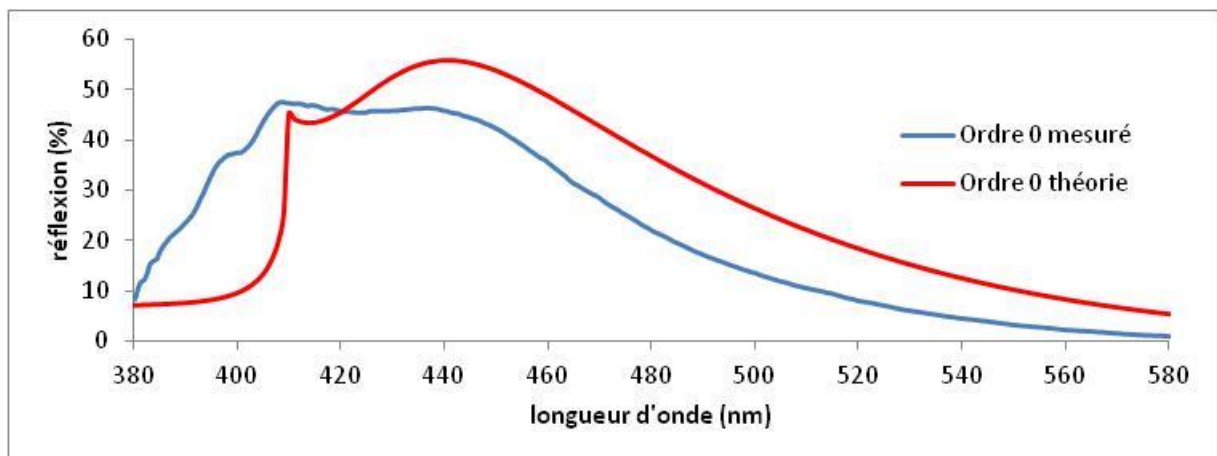


Figure 82 Courbes spectrales réflectives mesurées et simulées pour un réseau de 1070nm de pas et de 261nm de profondeur à une interface Air/Alumine/Aluminium. En rouge l'ordre de diffraction 0 simulé, en bleu l'ordre de diffraction 0 mesuré.

On constate sur la Figure 82 un niveau de réflexion assez similaire entre la courbe théorique et la courbe expérimentale. En revanche on note toujours un décalage en longueur d'onde du

pic, mais qui est vers les plus faibles longueurs d'onde. Ceci est contraire à ce que nous observions jusque-là.

XI.4.3 Analyse des résultats

Si l'on considère les résultats dans leur ensemble, on notera une assez grande similarité entre les courbes réfléchies expérimentales et les courbes réfléchies théoriques. Cependant si on considère de manière individuelle chaque réseau nous notons des disparités assez importantes qui sont difficilement interprétables. En effet tous les réseaux sont réalisés sur le même support sur un banc de lithographie interférentielle stable. Nous garantissons ainsi le pas du réseau, la dose quant à elle est variable pour permettre l'obtention de zones avec des profondeurs variables. Enfin le dépôt d'aluminium est identique en tout point de la photoresist. Il apparaît donc compliquer que le décalage spectral vers les grandes longueurs d'onde (voir Figure 79 et Figure 80) pour certains réseaux et le décalage vers les faibles longueurs d'onde pour un autre réseau (voir Figure 82). La faiblesse de notre expérience peut alors provenir du banc de mesure où une tolérance angulaire sur les supports (de la photoresist, du capteur de la source) n'étant pas à exclure, on peut admettre un léger décalage spectrale dans un sens ou dans l'autre.

XI.5 Réseau 2D

Nous avons précédemment présenté un phénomène de bascule énergétique optique via une incidence colinéaire et un réseau de pas de 500nm, ainsi que le même phénomène mais avec une incidence totalement conique via un réseau de 1070nm de pas. Ces deux phénomènes sont obtenus via deux polarisations perpendiculaires. Nous définissons les polarisations en fonction du réseau en incidence colinéaire de pas Λ_x (voir Figure 84). Si le champ magnétique incident est perpendiculaire au plan d'incidence et le plan d'incidence contient le vecteur réseau k_{gx} : la polarisation est TM. Si le champ électrique incident est perpendiculaire au plan d'incidence et le plan d'incidence contient le vecteur réseau k_{gx} : la polarisation est TE. Si nous voulons obtenir un effet de bascule énergétique optique avec une onde non polarisée, il convient alors d'utiliser un réseau 2D permettant la balance énergétique pour une incidence colinéaire et conique pour la même longueur d'onde. Pour ce faire nous choisissons de croiser les deux réseaux déjà étudiés, qui présente une bascule énergétique optique sensiblement pour la même longueur d'onde mais pour des conditions d'incidence perpendiculaires (voir Figure 83).

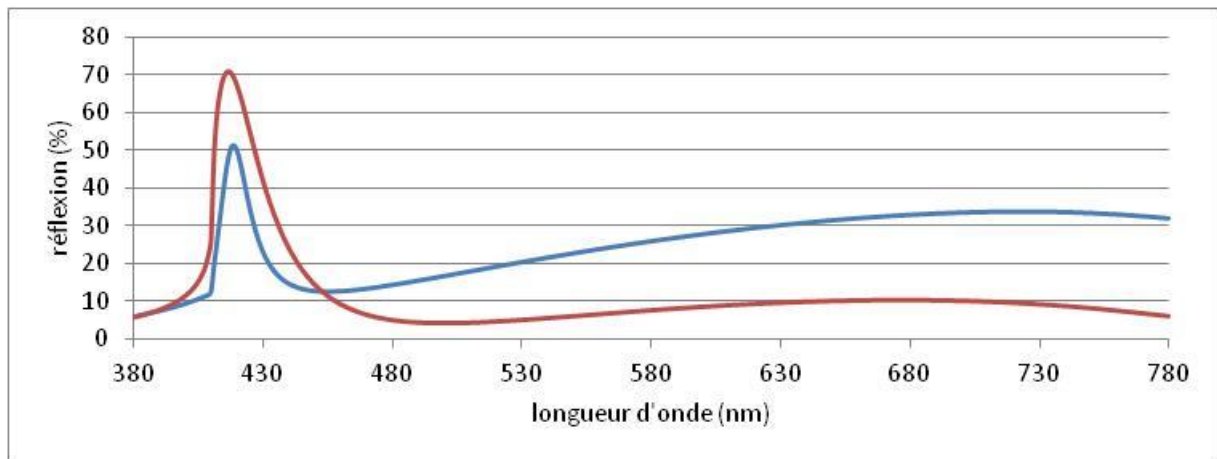


Figure 83 Réflexion pour des périodes différentes à une incidence de 40° . La courbe rouge : réseau de 500 nm de pas, profondeur de 150 nm à une interface Air-Aluminium pour une incidence collinaire à 40° par rapport à la normale au réseau d'un faisceau polarisé en TM. La courbe Bleue : réseau de 1070 nm de pas, profondeur de 150 nm à une interface Air-Aluminium pour une incidence conique, à 40° par rapport à la normale au réseau d'un faisceau polarisé en TE.

En combinant les deux réseaux on peut alors envisager d'obtenir une bascule énergétique optique pour une polarisation croisée. Le réseau 2D que nous souhaitons mettre en œuvre dans cette expérimentation peut être décrit par la Figure 84, avec deux sinusoides croisées à 90° .

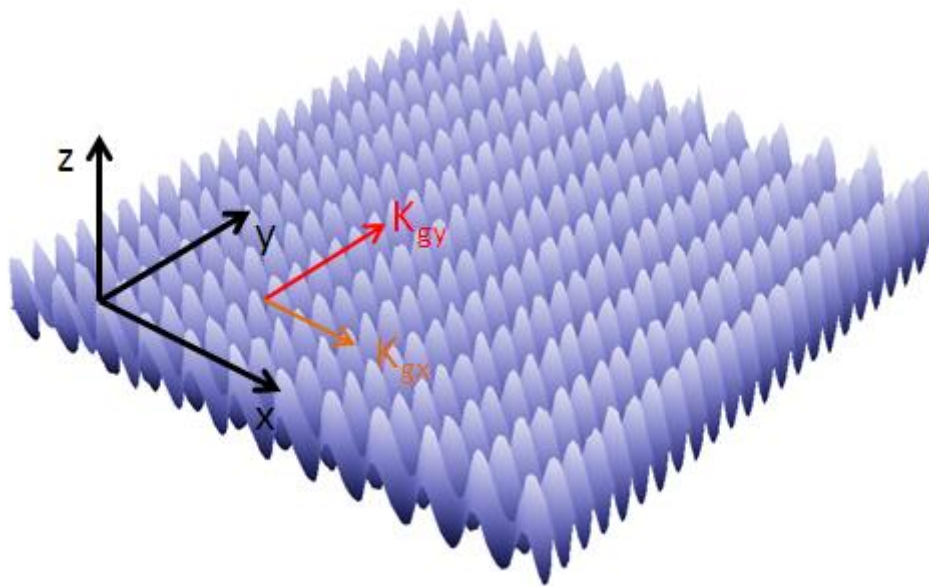


Figure 84 Vue 3D d'une mesure AFM d'un réseau 2D. Avec $K_{gx} = \frac{2\pi}{\Lambda_x}$ et $K_{gy} = \frac{2\pi}{\Lambda_y}$ vecteurs réseaux de pas respectifs $\Lambda_x = 500 \text{ nm}$ et $\Lambda_y = 1070 \text{ nm}$.

Les paramètres de l'expérience correspondent à une somme des paramètres de l'expérimentation en colinéaire et en conique, ils sont donc les suivants :

- $\Lambda_x = 500 \text{ nm}$ et $\Lambda_y = 1070 \text{ nm}$
- Profondeur variable
- Interface : Air/Aluminium
- Angle d'incidence dans le plan (z,x) = 40°
- Polarisation : TE, TM et non polarisée

Nous choisissons des interfaces et des cibles en termes de profondeurs similaires soit : 90 nm, 150 nm, 200 nm et 230 nm.

XI.5.1 AFM et MEB

Le banc optique n'est en aucun cas modifié pour la réalisation du réseau 2D. La différence provient de l'exposition successive de deux interférogrammes croisés à 90° . La gamme de profondeur est cependant plus délicate à gérer, en cause la double exposition. La précision quant à la quantité énergétique à apporter pour cibler les profondeurs en 2D nécessite un nombre important d'itérations, nous avons alors choisi de conserver une structure cible présentant un profil aisé à simuler à titre de comparaison par la suite entre le spectre simulé et mesuré.

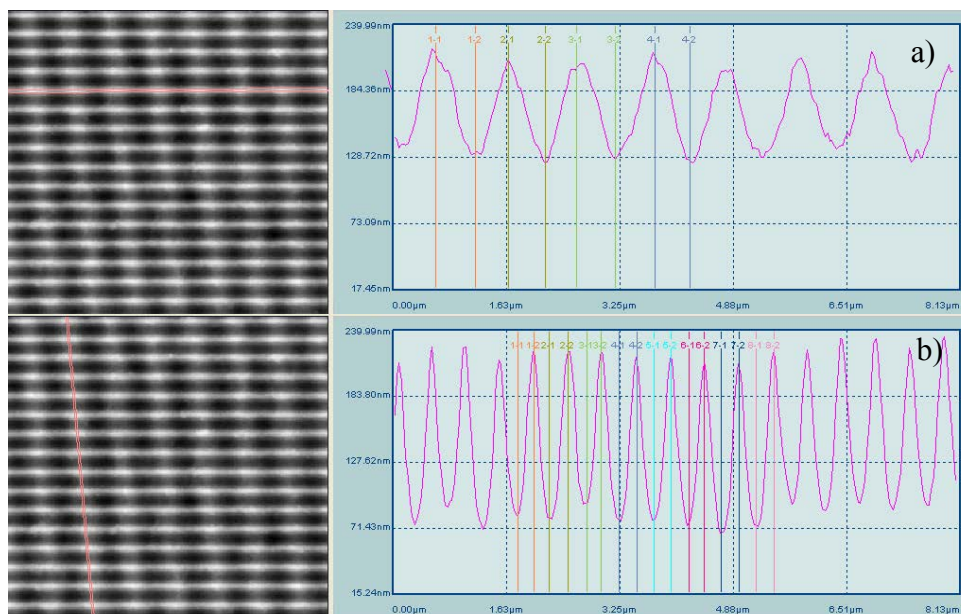


Figure 85. Analyse AFM du réseau 2D. a) profil du réseau en y avec $A_y = 1070 \text{ nm}$, b) profil du réseau en x avec $A_x = 500 \text{ nm}$.

La mesure AFM présente une profondeur de 270 nm. L'image MEB présente un réseau 2D à deux sinusoïdes croisées à 90° sans déformation évidente (voir Figure 86).

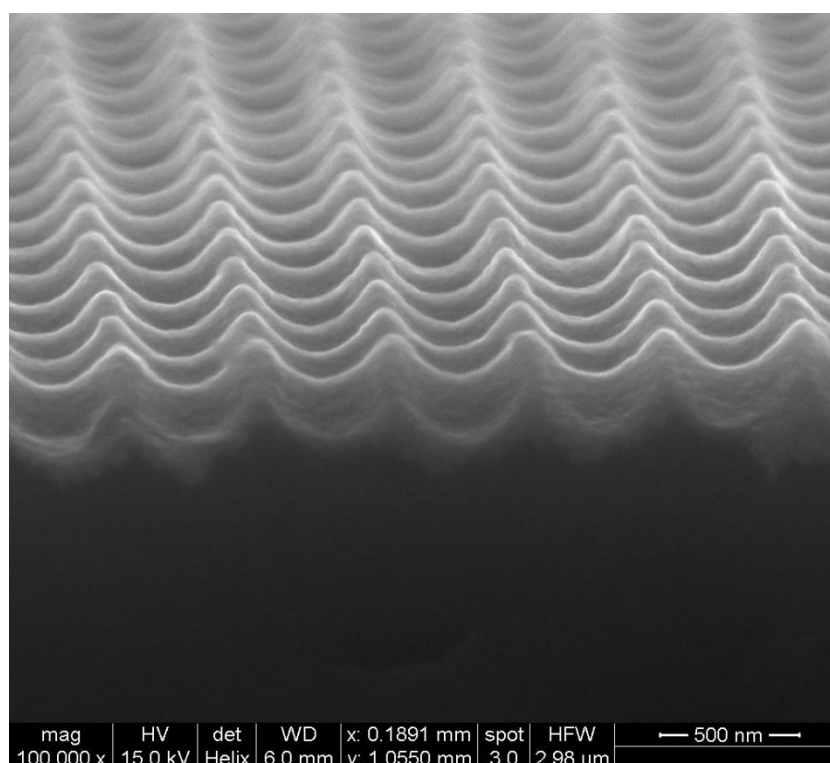


Figure 86 Image MEB du réseau 2D.

XI.5.2 Résultats

Nous présentons ci-dessous des mesures spectrales réflectives polarisées et non polarisées comparées à des simulations polarisées et moyennées en polarisation (voir Figure 87 et Figure 88).

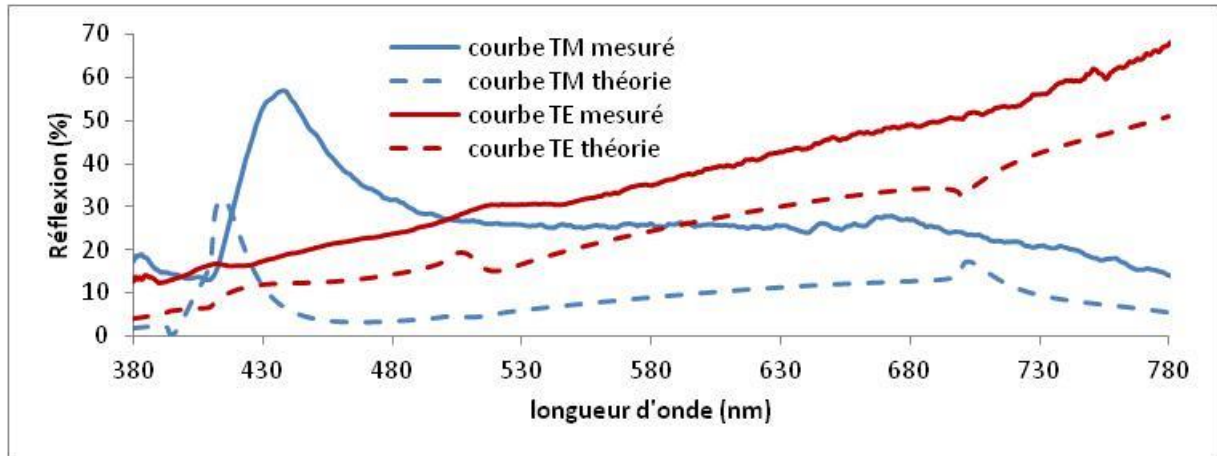


Figure 87 Réflexion mesuré et simulé pour un réseau 2D $\Lambda_x = 500 \text{ nm}$ et $\Lambda_y = 1070 \text{ nm}$ à une interface Air/Alumine/Aluminium.

On note un décalage en longueur d'onde important entre la courbe réflective simulée et la courbe réflective mesurée en polarisation TM (Figure 87) ; de plus le niveau général de la réflexion entre la simulation et la mesure présente une différence significative. Pour la polarisation TE, la différence de niveau est moindre et la tendance des deux courbes est assez similaire.

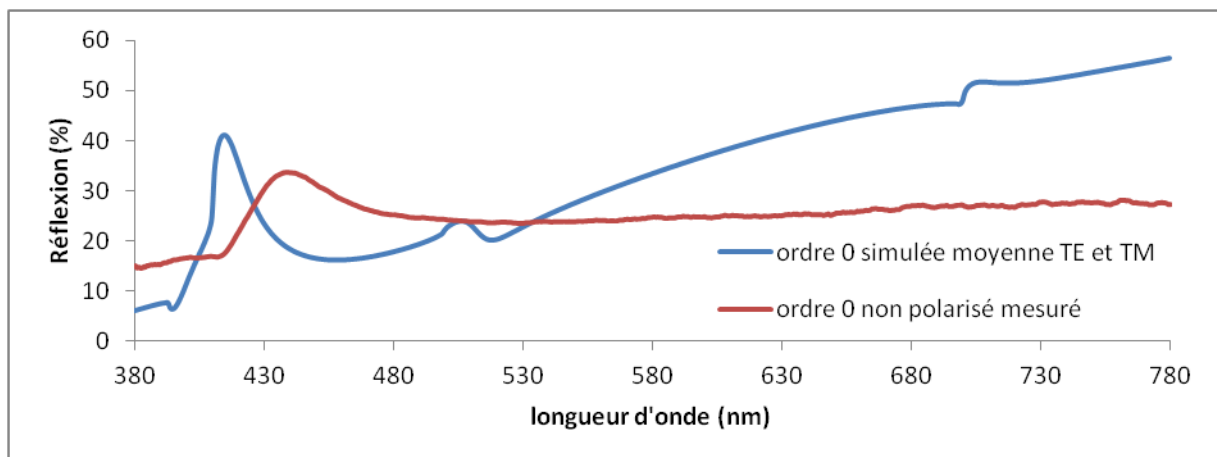


Figure 88 Ordre de diffraction 0 mesuré et simulé pour un réseau 2D $\Lambda_x = 500 \text{ nm}$ et $\Lambda_y = 1070 \text{ nm}$.

Sur la Figure 88 nous comparons en rouge la réflexion mesurée non polarisée et la réflexion simulée pour laquelle nous avons moyenné la polarisation TM et TE (le logiciel de simulation ne nous permet pas d'utiliser un faisceau incident sans polarisation, nous choisissons donc de moyenner les deux polarisations principales) ; comme précédemment nous notons un décalage spectral de l'ordre de 25nm.

XI.5.3 Analyse des résultats

Le décalage spectral de 25nm que nous observons est pour le moment difficilement explicable, mais peut probablement provenir d'une tolérance quant à la mesure réalisée mais aussi d'une différence entre la structure réelle et théorique. En effet il nous est pour le moment difficile de simuler aisément des structures de réseaux 2D à deux sinusoïdes présentant des pas différents. Enfin, nous noterons que nous n'arrivons pas à obtenir de pic réflectif provenant de la balance plasmonique pour l'excitation via l'incidence conique et la polarisation TE. Bien que prévue par la simulation de réseaux 2D, cette absence de pic est pour le moment problématique car elle nous empêche de cibler des applications dans la sécurité que serait indépendante d'un outil de contrôle tel qu'un polariseur.

XII Conclusion chapitre 3

Nous avons tout au long de ce chapitre essayé de démontrer l'existence d'un phénomène qui est à notre connaissance non connu, ou tout du moins non divulgué : une bascule énergétique entre un ordre diffractif et un ordre zéro réflectif. Il est classiquement connu dans la littérature qu'un plasmon redirige son énergie dans les pertes absorptives et les pertes radiatives. En outre, la structure périodique à une interface air-aluminium ne présente aucune nouveauté conceptuelle, théorique, pratique ou de mise en œuvre. Nous restons dans les standards de l'excitation plasmonique. En revanche ce qui peut expliquer cette découverte, réside dans la particularité de notre domaine vis-à-vis du domaine du plasmon de surface. En effet, un grand nombre d'applications s'intéresse à l'angle d'incidence comme variable vis à vis d'une longueur d'onde constante pour détecter l'absorption plasmonique, ou bien encore à un déplacement d'un creux absorptif sur un spectre restreint. Dans notre domaine de la sécurité, et surtout pour des applications devant atteindre un large public, le spectre visible dans son intégralité doit être pris en compte, ce qui implique que nous arrivons souvent à prendre en compte des phénomènes qui n'ont pas lieu d'être observés ailleurs car dépassant les limites. De plus, et ce qui à nos yeux semble être le facteur clé de cette découverte, l'excitation plasmonique standard via une structure périodique est basée essentiellement sur l'utilisation de plasmon de surface d'ordre 1. Or, dans notre cas, le phénomène n'apparaît qu'à une excitation d'ordre 2 minimum. Pour ces différentes raisons il semble que le phénomène de bascule énergétique optique soit resté non observé ou divulgué. Dans le cadre de ce chapitre nous nous sommes attelés à démontrer via des simulations et des expérimentations l'existence de ce phénomène à travers différentes incidences qui correspondent à notre avis à des configurations préférentielles. En incidence colinéaire tout d'abord, qui est la disposition préférentielle de tout système optique mettant en œuvre un réseau de diffraction, nous avons mis en avant ce phénomène à travers des simulations qui se sont vu corroborées par des expérimentations comprenant la réalisation de réseaux, l'analyse structurelle et l'analyse spectrale. Cette première réalisation nous a conduit à envisager une configuration purement conique où, dans ce cas, l'excitation d'un plasmon de surface d'ordre 2 est double via l'ordre 2 et l'ordre -2. Notre intérêt pour cette incidence particulière est double : premièrement, et comme pour l'incidence colinéaire, le phénomène n'est pas encore démontré. Deuxièmement, l'incidence conique permet une diffraction et une excitation plasmonique plus stable face à une variation angulaire. Cet avantage peut s'avérer décisif dans une application de sécurité où l'obtention d'un phénomène se doit d'être robuste à des paramètres d'observation comme

peut l'être l'angle d'incidence. Et dans cette configuration angulaire spécifique nous avons aussi mis en avant ce phénomène tout d'abord via les simulations et par la suite via une expérimentation les corroborant. La suite logique que nous avons initiée en choisissant spécifiquement une incidence à 40° provoquant en colinéaire et en conique pour deux réseaux différents une bascule énergétique optique pour une longueur d'onde identique était de réaliser un réseau 2D. Ce réseau devant alors combiner les spécificités des deux réseaux en un seul. D'une part une excitation d'un plasmon via l'ordre -2 d'un réseau colinéaire et d'autre part l'excitation de deux plasmons de surface via l'ordre 2 et -2 d'un réseau sous incidence conique. Cette combinaison pouvant par la suite assurer un phénomène visible sans l'application d'un filtre polarisant, contribuant ainsi à l'intégration dans un document de sécurité par la simplicité de visualisation. Cependant, force est de constater que l'attente que nous avions de la combinaison des deux effets en incidence conique et en incidence colinéaire s'est révélée infructueuse, donnant lieu à une réponse spectrale bien différente. En effet, la bascule énergétique optique ne se produit uniquement que pour l'excitation d'un plasmon de surface de second ordre en incidence colinéaire. Nous ne constatons pas le phénomène de bascule énergétique optique sur l'incidence conique, autant pour la simulation que pour l'expérimentation. La visualisation du phénomène sans l'aide d'un polariseur reste pour le moment un objectif à atteindre au-delà de la thèse.

Les perspectives sont ici multiples tant au point de vue d'incorporation du phénomène dans un document de sécurité que dans la compréhension théorique du phénomène. Sur ce dernier point, le travail se doit d'être poursuivi et même initié pour comprendre plus avant les caractéristiques de ce phénomène. Aux travers des simulations et des expérimentations nous avons réussi à établir des clés de fonctionnement, cependant des questions restent en suspens : comment un plasmon de surface, qui est par nature un phénomène à perte peut-il rediriger l'énergie absorbée sur un ordre propagatif ? Pourquoi le mécanisme de bascule en incidence conique sur un réseau 2D est inexistant ? La compréhension théorique du phénomène nous permettra par la suite une intégration plus réussie dans un futur produit, mais elle permettra peut être d'expliquer des phénomènes de réflexion colorée que nous sommes pour le moment incapables d'expliquer. Les perspectives directes et concrètes de la compréhension théorique sont donc importantes et méritent bien évidemment une poursuite d'étude. Enfin, de manière plus générale, nous espérons que ce phénomène puisse trouver un écho dans l'application à d'autres domaines hors de la sécurité de documents de valeur comme par exemple les détecteurs. Effectivement, ce phénomène unique présente, dans le cadre actuel de nos

connaissances, l'ensemble des caractéristiques d'un plasmon de surface c'est-à-dire une sensibilité aux matériaux des interfaces qui se traduit par un déplacement du pic réflectif (ou du creux diffractif). Une publication sur nos résultats est prévue afin de rendre disponible et exploitable par le plus grand nombre le phénomène, permettant ainsi de trouver de nouvelles applications et d'approfondir la compréhension du sujet.

XIII Conclusion générale

Ce manuscrit à travers les trois chapitres a démontré la possible exploitation des plasmons dans le domaine de la sécurité et l'authentification. Comme le montre le chapitre 1, peu de travaux (articles, thèses..) jusqu'à ce jour ont traité de cette application. L'ouverture de cette nouvelle possibilité d'utilisation des modes de plasmons sur film métallique ondulé trouve deux principales explications. Tout d'abord, l'excitation d'un ou de plusieurs modes de plasmons dans une couche métallique permet de filtrer angulairement en transmission ou réflexion des longueurs d'ondes, ce qui conduit à des effets visuels remarquables – impliquant des structures submicrométriques complexes donc difficilement transférables par un contrefacteur. L'autre point concerne la compatibilité technologique comme décrite dans le chapitre 2, en démontrant le transfert industriel d'un concept de transmission résonante à travers une couche métallique ondulée vers un produit de masse réalisé avec les technologies de réplique sur films plastiques. Bien qu'exploitable d'un point de vue produit, la faible transmission (qui s'explique en partie par la dégradation de l'effet lors du transfert) reste un des points sur lesquels des efforts doivent être entrepris.

La transmission extraordinaire que nous démontrons (chapitre 2) et appliquons à un document de sécurité via une couche fine métallique continue et ondulée est une des rares démonstrations d'une faisabilité industrielle hors des domaines applicatifs classiques de la plasmonique à savoir les détecteurs biologiques. Au-delà du phénomène optique, nous avons utilisé astucieusement les propriétés de sensibilité azimutale de la structure pour créer un contrôle de l'effet de transmission le plus évident possible en positionnant deux zones présentant des réseaux identiques mais dont les vecteurs réseaux sont perpendiculaires. Il est à noter qu'Hologram Industries avait déjà innové dans les structures de guide d'onde diélectrique via le composant DID[®], qui a été notre référence quant à l'effet recherché et à l'ergonomie du geste.

Cette approche très applicative des travaux présentés est complétée par l'effet de balance énergétique que nous avons démontré par simulation puis par l'expérience dans le chapitre 3. Dans ce cas, nous avons découvert une réflexion d'une bande spectrale corrélée avec une excitation d'un plasmon répondant à des conditions spécifiques. A notre connaissance, ce phénomène n'avait et n'a pas encore été révélé ou découvert. Nous avons bien évidemment choisi de développer la compréhension et la démonstration de l'effet en empruntant très rapidement des voies s'appliquant au domaine de la sécurité de document. Par exemple, la

nécessité de se diriger vers un réseau à deux dimensions pour limiter l'utilisation d'un outil de contrôle tel qu'un polariseur. Bien que nous n'ayons pas atteint l'objectif voulu d'un réseau 2D présentant une balance énergétique observable aisément sans polariseur, la découverte de l'effet reste un élément très novateur dans le phénomène optique.

Enfin, il est à noter que ces travaux de thèse, bien que très applicatifs et tournés vers le domaine précis de la sécurité de documents, ont conduit à des présentations orales dans des conférences dans le domaine de l'optique diffractive mais également dans des conférences spécifiques à la sécurité. Ces travaux ont fait l'objet d'échos prometteurs. Cela indique que la plasmonique ouvre une voie dans un domaine d'application particulier où l'enjeu économique est important.

Cet enjeu se confirme aussi par la rédaction de deux brevets (en Annexes) dans le cadre de ces travaux de thèse, dont un qui concerne les effets de transmission résonante. Ce brevet permet de couvrir les effets de transmission plasmonique d'une couche métallique continue qui pourraient être appliqués à des documents d'authentification et/ou de valeurs présentant des zones de transparences. Jusqu'à présent ces zones sont rarement exploitées pour des effets de transmission et/ou transparence mais présentent dans la grande majorité des effets réfléchissants. Le second brevet, basé sur des effets diffractifs et d'absorption plasmonique de réseaux 2D, découle d'observation lors de la thèse et il est basé sur des travaux antérieurs à celle-ci menés par Hologram Industries.

XIV Perspectives

Au cours de la thèse nous avons développé deux axes principaux de travail : un axe très applicatif avec la transmission extraordinaire à travers une couche métallique fine continue et ondulée (chapitre 2); un axe plus exploratoire avec la balance énergétique à médiation plasmonique dans la continuité du chapitre 2 puisque découlant directement de l'augmentation de l'épaisseur de la couche métallique.

Avec le premier axe, nous espérons développer à moyen terme une gamme d'échantillons afin de positionner ce nouveau composant dans la catégorie des composants optiques d'ordre zéro, comme peut l'être le DID[®], mais cette fois-ci en transmission. En entrant dans cette catégorie le composant se doit d'être robuste à la contrefaçon via la caractéristique d'unicité de l'effet et de la structure. A long terme nous espérons pouvoir transformer ces échantillons en produits commerciaux, par exemple sur des billets de banque ou des cartes d'identité. Au-delà de l'aspect purement commercial, l'amélioration de l'effet est une cible à moyen et long terme afin de rendre le composant toujours plus facilement authentifiable. Et ceci via une amélioration du dépôt d'aluminium, d'une réplification plus homogène ou encore d'une compréhension plus complète de certains procédés d'intégration du composant dans un produit.

Le second axe nécessite encore des travaux de compréhension du phénomène. Effectivement nous corrélons les expériences avec les simulations, cependant la cause de ce phénomène de bascule énergétique à médiation plasmonique n'est pas encore identifiée. Des travaux de compréhension des mécanismes mis en jeu sont actuellement en cours afin de compléter notre compréhension des phénomènes plasmoniques de manière générale. Enfin, d'un point de vue strictement industriel, la compréhension de l'obtention de la balance énergétique nous permettrait à termes de développer des composants de sécurité optique de nouvelles générations.

D'un point de vue scientifique, cette thèse peut ouvrir d'autres sujets dans des domaines différents de ceux de la sécurité et l'authentification, qui exploiteraient la voie industrielle retenue pour ces travaux. Nous pensons par exemple, à deux produits qui peuvent ou doivent être à bas coût : Les polariseurs dont le ratio d'extinction est peu élevé et les capteurs chimiques et/ou biologiques permettant d'effectuer des analyses in situ.

XV Références

1. R. W. Wood, "XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum," *Philosophical Magazine Series 6* **4**, 396–402 (1902).
2. R. W. Wood, "Anomalous Diffraction Gratings," *Phys. Rev.* **48**, 928–936 (1935).
3. Lord Rayleigh, "III. Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood," *Philosophical Magazine Series 6* **14**, 60–65 (1907).
4. Lord Rayleigh, "On the dynamical theory of gratings," *Proceedings of the royal society of London. Series A, Containing papers of mathematical and physical Character* **79**, 399–416 (1907).
5. U. FANO, "The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves)," *J. Opt. Soc. Am.* **31**, 213–222 (1941).
6. D. Pines, "Collective Energy Losses in Solids," *Rev. Mod. Phys.* **28**, 184–198 (1956).
7. R. H. Ritchie and A. L. Marusak, "The surface plasmon dispersion relation for an electron gas," *Surface Science* **4**, 234–240 (1966).
8. H. Raether, "Surface plasma oscillations as a tool for surface examinations," *Surface Science* **8**, 233–246 (1967).
9. R. H. Ritchie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan, and R. N. Hamm, "Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction," *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1530–1533 (1968).
10. R. H. Ritchie, "Surface plasmons in solids," *Surface Science* **34**, 1–19 (1973).
11. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer, 1988).
12. J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (Springer, 2006).
13. E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light(Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes)," *Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil A* **23**, 2135 (1968).
14. P. Berini, "Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width: Bound modes of symmetric structures," *Phys. Rev. B* **61**, 10484–10503 (2000).
15. V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici, and H. A. Atwater, "Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells," *Nano Lett.* **8**, 4391–4397 (2008).
16. K. R. Catchpole and A. Polman, "Design principles for particle plasmon enhanced solar cells," *Applied Physics Letters* **93**, 191113–191113–3 (2008).
17. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary

- optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature* **391**, 667–669 (1998).
18. E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of a non radiative surface plasmons excited by light (surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to non radiative mode)," *ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG* (1968).
 19. A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **216**, 398–410 (1968).
 20. N. Lyndin, *MC GRATING* (2013).
 21. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (n.d.).
 22. Y. Jourlin, S. Tonchev, A. V. Tishchenko, C. Pedri, C. Veillas, O. Parriaux, A. Last, and Y. Lacroute, "Spatially and polarization resolved plasmon mediated transmission through continuous metal films," *Opt. Express* **17**, 12155–12166 (2009).
 23. P. Berini, "Long-range surface plasmon polaritons," *Adv. Opt. Photon.* **1**, 484–588 (2009).
 24. I. Avrutsky, Y. Zhao, and V. Kochergin, "Surface-plasmon-assisted resonant tunneling of light through a periodically corrugated thin metal film," *Opt. Lett.* **25**, 595–597 (2000).
 25. A. Giannattasio, I. Hooper, and W. Barnes, "Transmission of light through thin silver films via surface plasmon-polaritons," *Opt. Express* **12**, 5881–5886 (2004).
 26. H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, "Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons," *Applied Physics Letters* **81**, 1762–1764 (2002).
 27. A. Hohenau, J. R. Krenn, A. L. Stepanov, A. Drezet, H. Ditlbacher, B. Steinberger, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, "Optics InfoBase: Optics Letters - Dielectric optical elements for surface plasmons," **30**, 893–895 (2005).
 28. L. Yin, V. K. Vlasko-Vlasov, J. Pearson, J. M. Hiller, J. Hua, U. Welp, D. E. Brown, and C. W. Kimball, "Subwavelength Focusing and Guiding of Surface Plasmons," *Nano Lett.* **5**, 1399–1402 (2005).
 29. Z. Liu, J. M. Steele, W. Srituravanich, Y. Pikus, C. Sun, and X. Zhang, "Focusing Surface Plasmons with a Plasmonic Lens," *Nano Lett.* **5**, 1726–1729 (2005).
 30. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sensors and Actuators B: Chemical* **54**, 3–15 (1999).
 31. C. Sönnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z.-H. Chan, J. P. Spatz, and M. Möller, "Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy," *Applied Physics Letters* **77**, 2949–2951 (2000).

32. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature* **391**, 667–669 (1998).
33. H. A. Bethe, "Theory of Diffraction by Small Holes," *Phys. Rev.* **66**, 163–182 (1944).
34. A. Degiron, H. J. Lezec, N. Yamamoto, and T. W. Ebbesen, "Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal," *Optics Communications* **239**, 61–66 (2004).
35. R. Wannemacher, "Plasmon-supported transmission of light through nanometric holes in metallic thin films," *Optics Communications* **195**, 107–118 (2001).
36. S.-H. Chang, S. K. Gray, and G. C. Schatz, "Surface plasmon generation and light transmission by isolated nanoholes and arrays of nanoholes in thin metal films," *Optics Express* **13**, 3150 (2005).
37. T. Thio, K. M. Pellerin, R. A. Linke, H. J. Lezec, and T. W. Ebbesen, "Enhanced light transmission through a single subwavelength aperture," *Opt. Lett.* **26**, 1972–1974 (2001).
38. H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, R. A. Linke, L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, and T. W. Ebbesen, "Beaming Light from a Subwavelength Aperture," *Science* **297**, 820–822 (2002).
39. A. Degiron, H. J. Lezec, N. Yamamoto, and T. W. Ebbesen, "Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal," *Optics Communications* **239**, 61–66 (2004).
40. F. J. García-Vidal, E. Moreno, J. A. Porto, and L. Martín-Moreno, "Transmission of Light through a Single Rectangular Hole," *Phys. Rev. Lett.* **95**, 103901 (2005).
41. B. Bai, L. Li, and L. Zeng, "Experimental verification of enhanced transmission through two-dimensionally corrugated metallic films without holes," *Opt. Lett.* **30**, 2360–2362 (2005).
42. I. R. Hooper and J. R. Sambles, "Coupled surface plasmon polaritons on thin metal slabs corrugated on both surfaces," *Phys. Rev. B* **70**, 045421 (2004).
43. G. A. Golubenko, A. S. Svakhin, V. A. Sychugov, and A. V. Tishchenko, "Total reflection of light from a corrugated surface of a dielectric waveguide," *Soviet Journal of Quantum Electronics* **15**, 886–887 (1985).
44. M. T. Gale, K. Knop, and R. H. Morf, "Zero-order diffractive microstructures for security applications," in (1990), Vol. 1210, pp. 83–89.
45. R. L. Van Renesse, *Optical Document Security* (Artech House, 2005).
46. J. Grob, "Security Paper and Method for Production Thereof," U.S. patent WO2005052249 (A1) (June 9, 2005).

47. L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, and T. W. Ebbesen, "Theory of Extraordinary Optical Transmission through Subwavelength Hole Arrays," *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1114–1117 (2001).
48. N. Bonod, S. Enoch, L. Li, P. Evgeny, and M. Neviere, "Resonant optical transmission through thin metallic films with and without holes," *Opt. Express* **11**, 482–490 (2003).
49. J. Sauvage-Vincent, S. Tonchev, C. Veillas, S. Reynaud, and Y. Jourlin, "Optical security device for document protection using plasmon resonant transmission through a thin corrugated metallic film embedded in a plastic foil," *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications* **8**, (2013).
50. L. Mashev and S. Tonchev, "Formation of holographic diffraction gratings in photoresist," *Appl. Phys. A* **26**, 143–149 (1981).
51. Stefan Palmer and Loewen Erwin, *Diffraction Gratings Handbook*, 6th ed. (Richardson Grating/ a Newport corporation brand, 2005).
52. Aimé Richardt and I. Richardt, *La Technique Du Vide*, IN FINE (IN FINE, 1998).
53. N. Kaiser, "Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth," *Appl. Opt.* **41**, 3053–3060 (2002).
54. A. Lehmuskero, M. Kuittinen, and P. Vahimaa, "Refractive index and extinction coefficient dependence of thin Al and Ir films on deposition technique and thickness," *Opt. Express* **15**, 10744–10752 (2007).
55. O. Parriaux, S. Tonchev, and Y. Jourlin, "Recovery of lost photons in plasmon-mediated transmission through undulated metal film," in (2012).
56. B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques," *Chem. Rev.* **105**, 1171–1196 (2005).
57. "Optical security device for document protection using plasmon resonant transmission through a thin corrugated metallic film embedded in a plastic foil | Sauvage-Vincent | Journal of the European Optical Society - Rapid publications," (n.d.).
58. J. Sauvage-Vincent, V. Petiton, A. Noizet, and Y. Jourlin, "Optical Safety Component Having a Transmissive Effect, Manufacture of Such a Component, and Secure Document Provided with Such a Component," U.S. patent WO2012136777 (A1) (October 11, 2012).
59. J. Sauvage-Vincent, Y. Jourlin, S. Tonchev, C. Veillas, and V. Petiton, "Optical security device for document protection using plasmon resonant transmission through a thin corrugated metallic film embedded in a plastic foil," presented at EOS Annual Meeting, Aberdeen (September 28, 2012).

60. J. Sauvage-Vincent, Y. Jourlin, S. Tonchev, C. Veillas, C. Pédri, and O. Parriaux, "Industrial fabrication of an optical security device for document protection using plasmon resonant transmission through a thin corrugated metallic film embedded on a plastic foil," presented at SPIE PHOTONICS EUROPE 2012, Brussels (2012).
61. J. Sauvage-Vincent, V. Petiton, and Y. Jourlin, "Extraordinary resonant transmission for an effective see-through DOVID," presented at Optical Document Security III (2012), San Francisco (January 18, 2012).
62. H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics (n.d.), Vol. 111.
63. J. Sauvage-Vincent, Y. Jourlin, S. Tonchev, C. Veillas, P. Claude, and O. Parriaux, "Industrial fabrication of an optical security device for document protection using plasmon resonant transmission through a thin corrugated metallic film embedded on a plastic foil," Proc. SPIE 8428 84280F–84280F (2012).
64. N. Lyndin, *MC GRATING* (MC Grating software Development Company, 2012).
65. I. R. A. Richardt, *La Technique Du Vide*, IN FINE (1998).
66. R.K. Hart, "the oxidation of aluminium in dry and humid oxygen atmospheres," proc. R. Soc. Lond. A **236**, 68–88 (1956).

XVI Annexes

Annexes 1 : 1^{ère} page brevet WO2012136777 A1 (transmission résonante)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2012/136777 A1

(43) Date de la publication internationale
11 octobre 2012 (11.10.2012) **WIPO | PCT**

(51) Classification internationale des brevets :
G02B 5/18 (2006.01) *B24D 15/10* (2006.01)
G02B 5/00 (2006.01) *G07D 7/12* (2006.01)
B24D 15/00 (2006.01) *G07D 7/00* (2006.01)

(74) Mandataires : **BROCHARD, Pascale** et al.; Osha Liang,
32, Avenue de l'Opéra, F-75002 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/056301

(22) Date de dépôt international :
5 avril 2012 (05.04.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1153068 8 avril 2011 (08.04.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **HOLOGRAM INDUSTRIES** [FR/FR]; 22, Avenue de l'Europe
Parc Gustave Eiffel, F-77600 Bussy Saint Georges (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PETITON, Valéry** [FR/FR]; 20 rue de la Julienne, F-77440 Vendrest (FR). **SAUVAGE-VINCENT, Jean** [FR/FR]; 11 Avenue Desgenettes, F-94100 Saint Maures Des Fosses (FR). **NOIZET, Alexandre** [FR/FR]; 1 rue de l'hermine, F-77600 Bussy Saint Georges (FR). **JOURLIN, Yves** [FR/FR]; 26 rue Bergson, F-42000 Saint Etienne (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

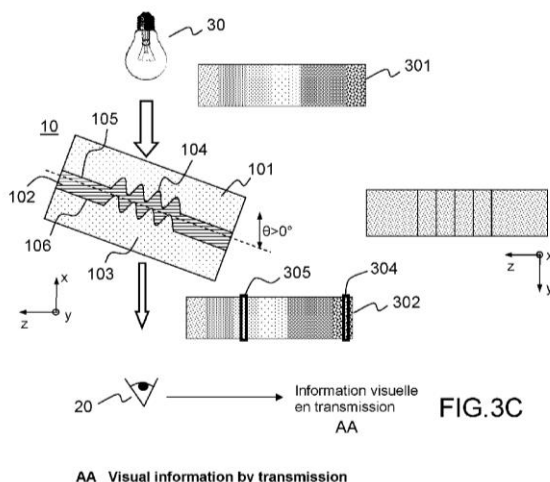
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : OPTICAL SAFETY COMPONENT HAVING A TRANSMISSIVE EFFECT, MANUFACTURE OF SUCH A COMPONENT, AND SECURE DOCUMENT PROVIDED WITH SUCH A COMPONENT

(54) Titre : COMPOSANT OPTIQUE DE SECURITE A EFFET TRANSMISSIF, FABRICATION D'UN TEL COMPOSANT ET DOCUMENT SECURISÉ EQUIPÉ D'UN TEL COMPOSANT



(57) Abstract : According to one aspect, the invention relates to an optical safety component having a plasmonic effect intended to be observed by transmission, including two layers (101, 103) made of a transparent dielectric material, a metal layer (102) that is arranged between said layers made of dielectric material to form two dielectric-metal interfaces (105, 106), and is structured to form on at least a portion thereof corrugations (104) that are capable of coupling surface plasmon modes supported by said dielectric-metal interfaces with an incident light wave. The corrugations are arranged in a first coupling area in a first main direction and in at least one second coupling area separate from said first coupling area, in a second main direction that is substantially perpendicular to said first main direction, said metal layer being continuous on each one of said coupling areas.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2012/136777 A1

J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public. 8, 13015 (2013)

www.jeos.org

Optical security device for document protection using plasmon resonant transmission through a thin corrugated metallic film embedded in a plastic foil

J. Sauvage-Vincent
j.sauvage@hologram-industries.com

S. Tonchev

C. Veillas

S. Reynaud

Y. Jourlin

Université de Lyon, Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Bât. F, 18 rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 Saint Etienne, France
Hologram Industries, 22 avenue de l'Europe, 77600 Bussy Saint Georges, France

Université de Lyon, Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Bât. F, 18 rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 Saint Etienne, France

Université de Lyon, Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Bât. F, 18 rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 Saint Etienne, France

Université de Lyon, Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Bât. F, 18 rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 Saint Etienne, France

Université de Lyon, Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Bât. F, 18 rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 Saint Etienne, France

The well known resonant or extraordinary transmission through an undulated metallic thin film embedded in a dielectric layer using the Plasmon modes excitation under normal incidence is industrially exploited for document protection applications. While the effect is very spectrally sensitive to the incidence angle in collinear incidence since it leads to a transmission peak separation in two peaks, it is very tolerant in conical incidence (incidence angle in the plan normal to the grating direction). This property is used to create color transmission effects by playing with the sample rotation in the two directions to enhance the contrast of such effect. Theoretical approach, modeling and experimental demonstration in the visible range on a flexible plastic foil are presented for a see-through window implemented in document security. [DOI: <http://dx.doi.org/10.2971/jeos.2013.13015>]

Keywords: Surface plasmon, resonance, plasmonics, gratings, security, metal, thin films

1 INTRODUCTION

Light transmission through metallic film can be caused by different mechanisms. The best known and most popular is that of propagation beam through periodic slits or holes perforating metal [1]–[3]. It was also shown that a shallow sinusoidal grating modulating a thin continuous metallic film embedded between two dielectric layers could support a long range plasmon and transmit the coupled incident light from the dielectric-metal interface [4]–[8]. This paper will discuss an industrial application in the field of the document security (banknote, ID card, passport for example) using resonant transmission in the visible range through a continuous corrugated metallic film embedded between two equal index dielectric materials. We will particularly focus on the behavior of plasmon excitation depending on the angle between the incident plane and the grating vectors. The classic description of a plasmon mode, with the incident plane parallel to the grating vector [9] (collinear incidence) will be compared to the non usual plasmon excitation in a conical incidence (plane of incidence perpendicular to grating vector). Both collinear and totally conical incidence will be theoretically treated. The element will be seen as a Zero Order Grating Microstructure, presenting a visible effect considering the 0th transmitted order [10], easy to check for non advertised people, difficult to counterfeit due to the technological key point to solve: modeling, mastering, replication and coating processes.

2 TRANSMISSION THROUGH A THIN METALLIC CORRUGATED FILM

Let us consider a dielectric-metal interface, with a semi infinite thick metallic layer, with n_m and n_d the metal index and the dielectric index respectively (cover and substrate), a light beam incident on this interface with an angle of incidence θ . The coupling conditions between a plasmon mode and an impinging beam corresponds to the vector equality $k_p = k_i + N \times K_g$, with N the considered diffracting order, $k_i = k_0 \times n_s \times \sin(\theta)$ the wave vector of the incident beam, $k_p = n_p \times k_0$, the plasmon wave vector, $K_g = 2\pi/\Lambda$ the grating vector, $k_0 = 2\pi/\lambda$ the wave vector of a free space radiation, λ the considered wavelength, Λ the period of the grating, n_p the effective index of the surface plasmon mode, defined by $n_p = \sqrt{(\epsilon_m \times \epsilon_d)/(\epsilon_m + \epsilon_d)}$, with ϵ_m and ϵ_d the permittivity of the metal and the dielectric layer respectively.

If we consider an infinite metal thickness, the plasmon can only redistribute its energy on the reflection and on the absorption. Now, we will consider a finite metal thickness with a symmetrical dielectric interface. In this configuration, a plasmon mode on the side where the light impinges cannot be defined without taking into account the other interface since we have to consider the interaction between electric field distribu-

Received November 30, 2012; revised ms. received January 22, 2013; published February 19, 2013

ISSN 1990-2573

Annexe 3 : 1^{ère} page du Brevet WO2013060817A1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 mai 2013 (02.05.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/060817 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G02B 5/18 (2006.01) *B42D 15/00* (2006.01)
G02B 5/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/071210

(22) Date de dépôt international :
26 octobre 2012 (26.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1159796 28 octobre 2011 (28.10.2011) FR

(71) Déposant : HOLOGRAM INDUSTRIES [FR/FR]; 22, avenue de l'Europe, Parc Gustave Eiffel, F-77600 Bussy Saint Georges (FR).

(72) Inventeurs : SAUVAGE-VINCENT, Jean; 16 rue de la Varenne, F-94100 Saint Maur Les Fosses (FR). PETITON, Valéry; 20, rue la Julienne, F-77440 Vendrest (FR).

(74) Mandataires : BROCHARD, Pascale et al.; 32, avenue de l'Opéra, F-PARIS 75002 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : OPTICAL SECURITY COMPONENT HAVING A REFLECTIVE EFFECT, MANUFACTURE OF SAID COMPONENT, AND SECURED DOCUMENT PROVIDED WITH SUCH A COMPONENT

(54) Titre : COMPOSANT OPTIQUE DE SECURITE A EFFET REFLECTIF, FABRICATION D'UN TEL COMPOSANT ET DOCUMENT SECURISÉ EQUIPÉ D'UN TEL COMPOSANT

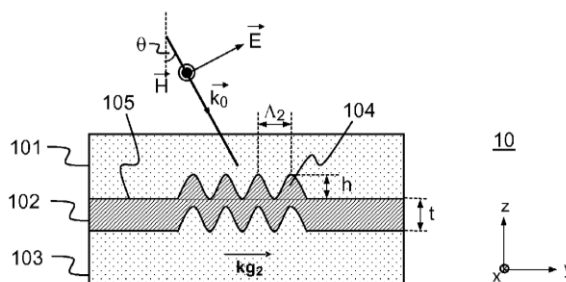


FIG.1A

(57) Abstract : One aspect of the invention relates to an optical security component (10) for being observed in a spectral band between 380 and 780 nm and having direct reflection, including a layer made of a dielectric material (101) which is transparent in said observation spectral band, a continuous metal layer (102) forming a metal-dielectric interface with said layer made of a dielectric material and having a thickness (t) sufficient to enable the reflection of the light incident on said interface in the observation spectral band with a residual maximum transmission as a function of the wave length of 2% and structured at said interface to form, in a first coupling area, two sets of undulations extending in two directions and forming a first two-dimensional network having the sub wave-length periods (Λ_1 , Λ_2) in each one of the directions.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/060817 A1